

# **Grundlegende Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung der Refraktärmetalle Titan und Vanadium aus Ionischen Flüssigkeiten**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Qiong Wu**

aus Daqing, China

genehmigt von der

Fakultät für Natur-und Materialwissenschaften

Technische Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

22.11.2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. Sabine Beuermann

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Bund

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>I</b>
<b>1. Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Aufgabenstellung.....</b>	<b>2</b>
<b>3. Einleitung.....</b>	<b>4</b>
3.1. Ionische Flüssigkeiten .....	4
3.1.1. Schmelzpunkt .....	5
3.1.2. Elektrochemisches Fenster .....	6
3.1.3. Löslichkeit .....	7
3.1.4. Leitfähigkeit und Viskosität .....	7
3.2. Refraktärmetalle .....	10
3.2.1. Titan.....	10
3.2.2. Vanadium.....	12
<b>4. Experimenteller Teil.....</b>	<b>15</b>
4.1. Zyklovoltammetrie .....	15
4.2. Elektrochemische Zelle .....	17
4.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	19
4.4. Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) .....	20
4.5. Raman-Spektroskopie.....	21
4.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	23

---

4.7. Röntgendiffraktometrie (XRD).....	25
4.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	26
4.9. Verwendete Chemikalien und Substrate .....	29
<b>5. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>32</b>
5.1. Untersuchungen zur Abscheidung von Titan .....	32
5.1.1. Titan(IV)-chlorid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid .....	32
5.1.2. Titan(IV)-isopropoxid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid .....	40
5.1.3. Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) bis(trifluormethansulfonat) in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat .....	60
5.1.4. Untersuchungen bei höheren Temperaturen .....	65
5.2. Untersuchungen zur Abscheidung von Titan-Gallium-Legierungen .....	67
5.2.1. Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) bis(trifluormethansulfonat) in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat mit Gallium(III)-chlorid als Additiv .....	68
5.2.2. Untersuchungen bei höheren Temperaturen .....	72
5.2.3. Titan(IV)-isopropoxid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid mit Gallium(III)-chlorid als Additiv .....	76
5.3. Untersuchungen zur Abscheidung von Vanadium .....	81
5.3.1. Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid in 1-Butyl-1- methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid .....	81
5.3.2. Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid in 1-Butyl-1-	

---



## Inhaltsverzeichnis

---

methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid bei höheren Temperaturen .....	87
5.3.3. Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid in 1-Propyl-1- methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid .....	93
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>99</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>103</b>
<b>8. Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>108</b>
<b>9. Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>114</b>
<b>10. Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>117</b>
<b>11. Anhang .....</b>	<b>120</b>



# 1. Motivation

Refraktärmetalle und deren Legierungen können allgemein als solche Metalle definiert werden, deren Schmelzpunkte und chemische Beständigkeitseigenschaften diejenigen von Legierungen auf Edelstahl-, Kobalt- oder Nickelbasis übertreffen.<sup>[1,2]</sup> Titan und Vanadium wurden auch in jüngsten technischen Anwendungen in großem Umfang hergestellt und eingesetzt.<sup>[3]</sup> Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind galvanische Beschichtungen von Bauteilen mit Refraktärmetallen von sehr großem Interesse. Ihre Abscheidung aus der Schmelze ist teilweise möglich<sup>[4,5,6]</sup>. Die hohen Kosten, die schwierige Handhabung und die hohe Korrosivität der Schmelzen sind von großem Nachteil. Die damit verbundenen Einschränkungen bei Materialwahl für das Bad, die fehlende Kompatibilität mit den zu beschichtenden Werkstücken, sowie einer verminderten Stromausbeute infolge von Metallauflösung in der Schmelze sind weitere Probleme<sup>[7,8]</sup>.

Die meisten Refraktärmetalle können nicht aus wässriger Lösung abgeschieden werden. Gemäß ihren thermodynamischen Daten können sie nur bei negativeren Potentialen als der Bildung von Wasserstoff in wässrigen Lösungen elektrochemisch abgeschieden werden. Darüber hinaus oxidieren diese Metalle umgehend in Wasser. Ionische Flüssigkeiten weisen eine weite elektrochemische Stabilität (elektrochemisches Fenster) auf und können wasserfrei verwendet werden. Daher sind Ionische Flüssigkeiten für Systeme zur Refraktärmetallabscheidung eine interessante Alternative zu wässrigen und organischen Elektrolyten.<sup>[9]</sup>

Um eine kostengünstige und umweltfreundliche Beschichtungstechnologie zu schaffen, werden grundlegende Untersuchungen zur Titan- und Vanadiumabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Die metallische Titanabscheidung wurde in den letzten Jahren aus verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten untersucht, ist aber noch nicht gelungen. Zu Vanadium gibt es bisher keinerlei Ergebnisse. Die grundlegenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit werden zeigen, welche Wege möglich sind, um Vanadium und Titan elektrochemisch abzuscheiden.

## 2. Aufgabenstellung

Die Aufgabestellung der vorliegenden Arbeit lässt sich in zwei Schwerpunkte einteilen:

### 1. Untersuchungen zur Abscheidung von Titan

Die Ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>]TfSA) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat ([Py<sub>1,4</sub>]TfO) wurden für die Untersuchungen zur Abscheidung von Titan ausgewählt. Sie haben große elektrochemische Fenster und bieten damit die Möglichkeit, Titan abzuscheiden. In ersten Untersuchungen soll, basierend auf bereits publizierten Ergebnissen<sup>[10]</sup>, Titan(IV)-chlorid (TiCl<sub>4</sub>) als Präkursor untersucht werden, um zu klären, warum es bisher nicht möglich ist, metallisches Titan abzuscheiden. Möglich ist, dass der Präkursor aus der Grenzflächenschicht verdrängt wird oder dass es Komplexe zwischen den Anionen der Ionischen Flüssigkeit und den Titanverbindungen gibt. Für die Grenzflächenuntersuchungen soll das Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet werden und eine mögliche Komplexbildung in der Flüssigkeit soll mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen kommerziell verfügbare halogenfreie Titanverbindungen zur Untersuchung zur Abscheidung von Titan verwendet werden. Darüber hinaus sollen Additive für die elektrochemischen Abscheidungen verwendet werden.

### 2. Untersuchungen zur Abscheidung von Vanadium

In analoger Herangehensweise sollen die Grundlagen der Vanadiumabscheidung untersucht werden. Die Ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>]TfSA), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat ([Py<sub>1,4</sub>]TfO) und 1-Propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,3</sub>]TfSA) wurden für die Untersuchungen zur Abscheidung von Vanadium ausgewählt. Da es hierzu bisher keinerlei belastbare Informationen gibt, sollen kommerziell verfügbare Vanadiumverbindungen zur Abscheidung von Vanadium

## 2. Aufgabenstellung

---

verwendet werden.

Zunächst müssen umfassende elektrochemische Charakterisierungen der verschiedenen Systeme durchgeführt werden, um das elektrochemische Verhalten der Metallsalze in den verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen. Durch gepulste bzw. potentiostatische Abscheidung sollen Titan- und Vanadiumabscheidungen hergestellt werden, die mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) auf ihre Oberflächenbeschaffenheit untersucht werden können. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sollen die Elementzusammensetzung und die chemischen Bindungsverhältnisse der Abscheidungen analysiert werden. Die Röntgendiffraktometrie (XRD) bietet sich an, um mögliche kristalline Abscheidungen näher zu analysieren.

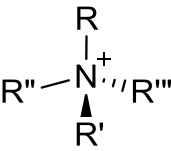
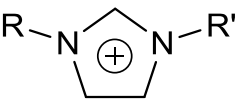
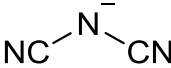
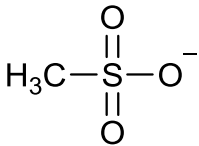
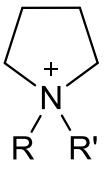
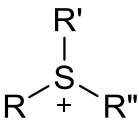
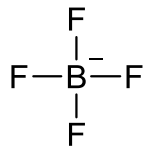
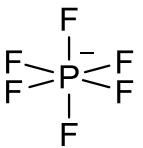
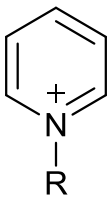
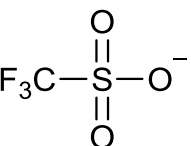
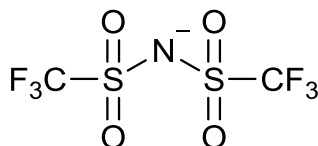
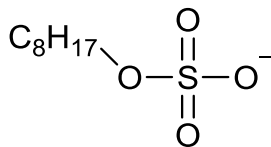
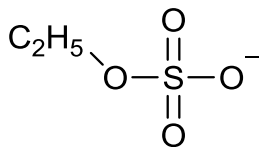
## 3. Einleitung

### 3.1. Ionische Flüssigkeiten

Es gibt Salze, welche bereits bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Um die Assoziation zwischen Schmelze und hohen Temperaturen zu vermeiden, werden sie als Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*) bezeichnet.<sup>[11]</sup> Die Definition einer Ionischen Flüssigkeit „ein ionisches Material, das unter 100°C flüssig ist<sup>[12]</sup>“, lässt jedoch die wichtige Frage offen, was ein ionisches Material ausmacht. Im Allgemeinen bilden sich Ionische Flüssigkeiten, weil die Ladung in den Ionen delokalisiert ist und dies zu einer Verringerung der Gitterenergie führt.<sup>[13]</sup> Sie bestehen ausschließlich aus Anionen und Kationen, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit bestimmen. Durch die enorme Anzahl an unterschiedlichsten Anionen und Kationen ergeben sich theoretisch zahllose Kombinationsmöglichkeiten. Daher kann man annehmen, dass sich für jedes Problem eine Ionische Flüssigkeit mit genau nach Einsatzgebiet abgestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften synthetisieren lässt. Man spricht daher in diesem Zusammenhang auch von „Designer Solvents“<sup>[14]</sup>. Als Kationen kommen z. B. Ammonium-, Imidazolium-, Pyrrolidinium-, Sulfonium- und Pyridinium-Ionen in Frage, als Anionen Dicyanamid-, Methylsulfonat-, Tetrafluorborat-, Hexafluorphosphat-, Triflat- oder Bis(trifluormethansulfon)amid-Ionen. Die Strukturformeln dieser häufig verwendeten Kationen und Anionen Ionischer Flüssigkeiten sind in Tab. 3-1 dargestellt.

### 3. Einleitung

Tab. 3-1 Häufig verwendete Kationen und Anionen Ionischer Flüssigkeiten.

Kationen		Anionen	
			
Ammonium	Imidazolium	Dicyanamid	Methylsulfonat
			
Pyrrolidinium	Sulfonium	Tetrafluorborat	Hexafluorophosphat
			
Pyridinium		Triflat	Bis(trifluoromethylsulfon)amid
			
		Ethylsulflat	Octylsulflat

#### 3.1.1. Schmelzpunkt

Im Gegensatz zu typischen anorganischen Salzen, haben Ionische Flüssigkeiten niedrige Schmelzpunkte. Normalerweise haben anorganische Salze hohe Schmelzpunkte von über 800°C, manche sogar von über 1000°C, was aus den hohen Gitterenergien resultiert; d. h. die hohen Schmelzpunkte sind auf eine starke elektrostatische Anziehungskraft zwischen den Ionen zurückzuführen.<sup>[15]</sup> Da es sich bei Ionischen Flüssigkeiten um organische Verbindungen handelt, sind zusätzlich Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Ionenbestandteilen vorhanden. Diese Wechselwirkungen

beeinflussen die Schmelzpunkte von Ionischen Flüssigkeiten.<sup>[13]</sup>

Weisen Ionen äquivalente Ladungen auf, nimmt die elektrostatische Wechselwirkung mit zunehmendem Ionenradius ab, da die Oberflächenladungsdichte mit zunehmendem Ionenradius abnimmt und der Abstand zwischen den Ionen zunimmt. Die elektrostatische Wechselwirkung größerer Ionen ist daher schwächer und dementsprechend haben Salze mit größeren Ionen niedrigere Schmelzpunkte.

#### 3.1.2. Elektrochemisches Fenster

Für elektrochemische Prozesse bieten Ionische Flüssigkeiten ein breites elektrochemisches Fenster (engl. *electrochemical window*, EW) (d. h. hohe elektrochemische Stabilität) und eine ausreichend gute Leitfähigkeit aufgrund ihres rein ionischen Charakters. Für elektrochemische Anwendungen ist das Potentialfenster der Elektrolytlösung eine wichtige Eigenschaft. Das Potentialfenster wird nicht nur von der chemischen Struktur der verwendeten Materialien bestimmt, sondern auch von den Elektrodenmaterialien, der Vorschubgeschwindigkeit des Potentials (Scanrate), der Temperatur, der Atmosphäre, dem Lösungsmittel, den Verunreinigungen usw. beeinflusst<sup>[13]</sup>. In Tab. 3-2 sind die elektrochemischen Fenster von einigen ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten dargestellt.



### 3. Einleitung

Tab. 3-2 Elektrochemische Fenster von einigen ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	<b>Arbeitselektrode</b>	<b>Referenzelektrode</b>	<b>elektrochemisches Fenster (EW)</b>	<b>Quelle</b>
[HMIm]FAP	Pt	Pt-Draht	5,7 V	[16]
[Py <sub>1,4</sub> ]TFSA	glasartiger Kohlenstoff (GC)	Ag-Draht	5,5 V	[17]
[EMIm]TFSA	glasartiger Kohlenstoff (GC)	Ag/AgCl	4,2 V	[18]
[Py <sub>1,4</sub> ] FAP	Pt	Ag/AgNO <sub>3</sub>	6,6 V	[19]

Je nach Kombination von Anion und Kation beträgt das EW bis zu 6 V<sup>[20]</sup>.

#### 3.1.3. Löslichkeit

Die Löslichkeit von Metallsalzen in Ionischen Flüssigkeiten spielt für die elektrochemische Abscheidung von Metallen eine entscheidende Rolle. Ionische Flüssigkeiten besitzen gute Lösungseigenschaften für viele polare und unpolare Verbindungen. Aus diesem Grund werden sie auch als Elektrolyt in elektrochemischen Reaktionen verwendet. Die meisten Präkursoren von Titan und Vanadium sind nicht in wässrigen Lösungsmitteln löslich, schlimmer noch, sie reagieren mit Wasser. Deswegen werden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Titan- und Vanadium-Präkursoren in Ionischen Flüssigkeiten untersucht.

#### 3.1.4. Leitfähigkeit und Viskosität

Es sind die physikalischen Eigenschaften, wie die Viskosität und insbesondere die thermische Stabilität dieser Ionischer Flüssigkeiten, die über ihre Eignung für mögliche industrielle

### 3. Einleitung

---

Anwendungen entscheiden. Der volumenbasierte Ansatz wurde von Slattery *et al.*<sup>[21,22]</sup> weiterentwickelt, der eine Korrelation der Transporteigenschaften Ionischer Flüssigkeiten wie Leitfähigkeit und Viskosität feststellte. Es gibt eine Linearität zwischen Molekularvolumen und Transporteigenschaften, wie Leitfähigkeit und Viskosität. Diese wurde für eine Vielzahl von Ionischen Flüssigkeiten mit z. B. Imidazolium-, Pyrrolidinium- und Ammonium-Kationen beobachtet. Diese Tendenz kann mit der Walden-Gleichung beschrieben werden. Die Walden-Regel bezieht die Mobilität von Ionen auf die Fließfähigkeit ihres umgebenden Mediums:

$$\Lambda\eta = k$$

mit

$\Lambda$ : molare Leitfähigkeit

$\eta$ : Viskosität

k: temperaturabhängige Konstante

Kunz *et al.*<sup>[23]</sup> und Magee *et al.*<sup>[24]</sup> haben die Leitfähigkeit von einigen auf Imidazolium-Kationen basierenden Ionischen Flüssigkeiten gemessen (Tab. 3-3).

### 3. Einleitung

Tab. 3-3 Leitfähigkeiten von Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit	Temperatur /K	Leitfähigkeit /S·m <sup>-1</sup>	Quelle
[BMIm]DCA	278,15	0,433	[23]
	288,15	0,702	
	298,15	1,052	
[BMIm]TfO	278,15	0,1038	[23]
	288,15	0,1808	
	298,15	0,290	
[BMIm]TFSA	288,15	0,265	[24]
	293,15	0,331	
	298,15	0,406	
[BMIm]PF <sub>6</sub>	278,15	0,0385	[23,24]
	288,15	0,0792	
	298,15	0,1465	

Ionische Flüssigkeiten sind in der Regel viskoser als molekulare Lösungsmittel und weisen häufig einen sehr niedrigen Dampfdruck auf. Der niedrige Dampfdruck, die geringe Brennbarkeit und eine ausgezeichnete thermische Stabilität tragen wesentlich zur Erhöhung der Sicherheit in technischen Anwendungen bei. Die Mischbarkeit von Ionischen Flüssigkeiten mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln ist abhängig von den Seitenkettenlängen am Kation und von der Wahl des Anions. Durch Funktionalisierung können sie auch als Säuren, Basen oder Liganden fungieren.

### 3. Einleitung

---

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften bieten sich Ionische Flüssigkeiten zunehmend mit vielversprechenden Perspektiven in den Bereichen Synthese, Katalyse/Biokatalyse, Materialwissenschaften, Elektrochemie und Separationstechnologie sowohl auf Laborebene als auch im industriellen Maßstab an<sup>[25]</sup>.

Die elektrochemische Stabilität, die gute Löslichkeit von Metallsalzen und die hinreichend gute Leitfähigkeit von Ionischen Flüssigkeiten machen die Abscheidung von Refraktärmetallen wie z. B. Titan und Vanadium erst möglich.

## 3.2. Refraktärmetalle

Refraktärmetalle zeichnen sich durch sehr hohe Schmelzpunkte aus, die sie für Hochtemperaturanwendungen interessant machen. Darüber hinaus weisen sie eine große Härte, hohe Korrosionsfestigkeit und Beständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien auf<sup>[26]</sup>. Zudem besteht nur eine geringe Tendenz zur Rissbildung und unerwünschter Verformung bei thermischer Belastung<sup>[27]</sup>.

### 3.2.1. Titan

Titan gehört zu den Übergangsmetallen und steht im Periodensystem in der 4. Nebengruppe. Es ist benannt nach den Titanen, die in der griechischen Mythologie als Riesen in Menschengestalt und als mächtiges Göttergeschlecht im legendären *Goldenen Zeitalter* herrschten.

#### 3.2.1.1. Darstellung

Das derzeitige pyrometallurgische Verfahren, das üblicherweise als Kroll-Verfahren bekannt ist, verwendet den Präkursor  $\text{TiCl}_4$  zu seiner Herstellung. Bei diesem Verfahren wird  $\text{TiCl}_4$  durch Magnesium bei ca.  $850^\circ\text{C}$  zu metallischem Titan reduziert<sup>[28,29]</sup>. Eine elektrochemische Methode, um Titan zu reduzieren, ist der „FFC Cambridge Process“. Bei diesem Verfahren

### 3. Einleitung

---

werden feste Metallverbindungen, insbesondere Oxide, in geschmolzenen Salzen kathodisch zu den jeweiligen Metallen oder Legierungen reduziert<sup>[30]</sup>. Reinstes Titan gewinnt man mit dem van-Arkel-de-Boer-Verfahren durch thermische Zersetzung von  $\text{TiI}_4$ .

#### 3.2.1.2. Verwendung

Da metallisches Titan die Qualitäten von Aluminiumlegierungen und von rostfreiem Stahl in sich vereinigt und weitere Eigenschaften wie z. B. große mechanische Festigkeit (besonders in einer sauerstofffreien Umgebung<sup>[31]</sup>) bei geringem Gewicht (Dichte  $4,506\text{g/cm}^3$ ), besitzt, wird es als „Leichtmetall“ bezeichnet. Wegen seines relativ hohen Schmelzpunkts von mehr als  $1.650^\circ\text{C}$  ( $3.000^\circ\text{F}$ ) gehört Titan zu den Refraktärmetallen. Unter Normalbedingungen kristallisiert es mit hexagonal-dichtester Packung ( $\alpha\text{-Ti}$ ), oberhalb von  $882,5^\circ\text{C}$  mit kubisch-innenzentrierter Packung ( $\beta\text{-Ti}$ ).<sup>[31]</sup> Metallisches Titan und seine Legierungen oxidieren sofort an der Luft. Durch die atmosphärische Passivierung ist Titan, ähnlich wie Platin, sehr korrosionsbeständig. Titan kann Angriffen durch verdünnte Schwefel- und Salzsäuren, Chloridlösungen und den meisten organischen Säuren standhalten.<sup>[32]</sup>

Wegen dieser Eigenschaft ist Titan im 20. Jh. als besonders vielseitig geeigneter – wenn auch vergleichsweise teurer – Werkstoff mehr und mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt<sup>[31]</sup>.

Titanlegierungen mit geringen Mengen anderer Metalle wie z. B. Aluminium und Zinn haben bei hoher Zugfestigkeit eine geringe Dichte, eine hohe Korrosions- und Ermüdungsbeständigkeit und werden als Werkstoff im Flugzeug- und Schiffsbau verwendet.<sup>[31]</sup>

Metallisches Titan wird auch in der Automobilindustrie verwendet, insbesondere im Automobil- und Motorradrennsport, wo geringes Gewicht sowie hohe Festigkeit und Steifigkeit von entscheidender Bedeutung sind. Titan wird in vielen Sportartikeln verwendet wie z. B. in Tennisschlägern, Golfschlägern, Lacrosse-Schlägerschäften oder als Gitter für Cricket-, Hockey-, Lacrosse- und Football-Helme.

Titanlegierungen werden trotz ihres hohen Preises auch für Brillenfassungen verwendet, da sie sehr haltbar, langlebig und leicht sind und keine Hautallergien verursachen. Titan findet auch

### 3. Einleitung

---

breiten Einsatz in medizinischen Implantaten, da es biokompatibel ist<sup>[33, 34, 35, 36, 37]</sup>.

Ein großer Teil des Titanerzes ist für die Aufbereitung zu Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) bestimmt, einem intensiv „weißen“ Permanentpigment, das in Farben, Papier, Zahnpasta und Kunststoffen verwendet wird.  $\text{TiO}_2$ -Pigment ist chemisch inert, lichtbeständig und undurchsichtig. Es verleiht den braunen oder grauen Chemikalien, aus denen die meisten Haushaltskunststoffe bestehen, eine reine und brillante „weiße“ Farbe<sup>[38]</sup>. Titandioxid ist nicht nur ein sehr wichtiges Pigment, sondern wird auch als sogenannter physikalischer Sonnenschutz in Sonnenschutzmitteln verwendet.

#### 3.2.2. Vanadium

Vanadium gehört zu den Übergangsmetallen und steht im Periodensystem in der 5. Nebengruppe. Das Element wurde 1830 von Nils Gabriel Sefström nach Vanadis, einem Beinamen der nordischen Göttin der Schönheit und Fruchtbarkeit Freyja, benannt<sup>[39]</sup>. Die verschiedenen Oxidationsstufen der Vanadiumionen besitzen charakteristische Farben. In Tab. 3-4 ist das weite Farbspektrum ausgewählter Vanadiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

### 3. Einleitung

Tab. 3-4 Farbspektrum ausgewählter Vanadiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>[40]</sup>

Vanadiumverbindung	Lösungsmittel	Farbe
Vanadium(II)-bromid	-	orangebraun
	Wasser	violett
Vanadium(II)-chlorid	-	blassgrün
	Ethanol	blau
	Ether	grün
Vanadium(III)-chlorid	-	rotviolett
	Tetrahydrofuran	rot/pink
	Acetonitril	grün
Vanadium(III)-fluorid	-	gelbgrün
Vanadium(III)-sulfat	-	gelb
Vanadium(IV)-bromid	-	purpurrot
Vanadium(IV)-chlorid	-	rotbraun
	Salzsäure	braun
	Ether	tiefrot
Vanadium(IV)-fluorid	-	grün
Vanadium(IV)-oxiddichlorid	-	glänzend grün
Vanadium(V)-fluorid	-	weiß
	Wasser	rotgelb

#### 3.2.2.1. Darstellung

Die Vanadiumerze werden erst zu  $V_2O_5$  oxidiert, dann wird  $V_2O_5$  in Gegenwart von Eisen oder Eisenerzen zu Ferrovandium (Eisen-Vandium-Legierungen) reduziert<sup>[41]</sup>. Reines Vandium wird aus  $V_2O_5$  durch Reduktion mit Calcium oder Aluminium hergestellt. Reinstes Vandium gewinnt man entweder elektrochemisch oder nach dem van-Arkel-de-Boer-Verfahren durch thermische Zersetzung von  $VI_3$ .

#### 3.2.2.2. Verwendung

Mit 85 % des produzierten Vandiums wird der weitaus größte Teil in der Stahlindustrie verbraucht. Da hierfür keine hohen Reinheiten nötig sind, wird Ferrovandium als Rohstoff verwendet. Vandium steigert schon in kleinsten Beimengungen in Stählen die Festigkeit und Zähigkeit und damit die Verschleißfestigkeit von diesen deutlich.



## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Zykvoltammetrie

Die Zykvoltammetrie (engl. *cyclic voltammetry*, CV) ist ein analytisches Verfahren, mit dem Elektrodenreaktionen untersucht werden können. Sie ist durch die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an einer festen Arbeitselektrode und der Messung des resultierenden Strom-Potential-Diagramms charakterisiert<sup>[42]</sup>. Daher wird sie auch Dreiecksspannungsmethode genannt. Dabei wird der Potentialbereich zwischen einem positiven (oberen) und negativen (unteren) Umkehrpotential einmal (Abb. 4-1) oder auch mehrfach durchfahren. Dabei wird der Stromverlauf in Abhängigkeit einer angelegten Spannung und einer vorgegebenen Scanrate aufgezeichnet. Das Potentialfenster und die Scanrate bestimmen dabei das Zeitfenster der Messung.

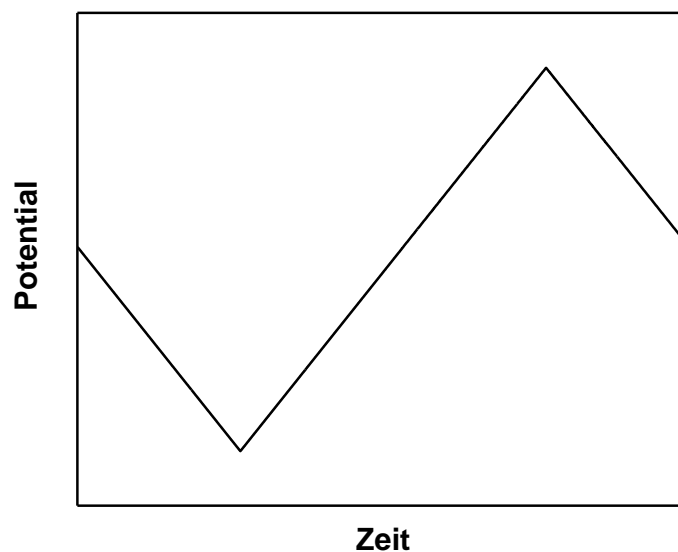


Abb. 4-1 lineare Potentialveränderung

Im Rahmen dieser Arbeit werden alle potentiostatischen und zykvoltammetrischen

#### 4. Experimenteller Teil

Messungen in einer „Drei-Elektroden-Anordnung“, bestehend aus Arbeits- (AE), Referenz- (RE) und Gegenelektrode (GE), durchgeführt. Am Potentiostaten wird eine Sollspannung  $U_0$  zwischen der Arbeits- und einer nicht polarisierbaren Referenzelektrode angelegt. Als RE wird im Rahmen dieser Arbeit eine Platin-Elektrode (Quasireferenzelektrode, QRE), die als „Potential-Nullpunkt“ dient, verwendet. Die Reaktionen laufen an der AE und GE ab. Diese bestehen oft aus einem inerten Träger-Metall wie Platin, Gold oder Kupfer. Um die Spannung wieder an das gewünschte Sollpotential anzugleichen, wird nun ein Strom von der GE zur AE geschickt. Bei längeren Versuchszeiten besteht die Gefahr, dass sich geringe Mengen Metall aus der GE lösen und als fremdartiges Metall auf der AE niederschlagen und so die Oberflächeneigenschaften verändern. Als Anfangspotential wird meist die Ruhespannung (engl. *open circuit potential*, OCP) gewählt. Dieses Potential stellt sich im elektrochemischen Gleichgewicht ein, solange Anode und Kathode nicht miteinander verbunden sind und daher kein Strom fließt.

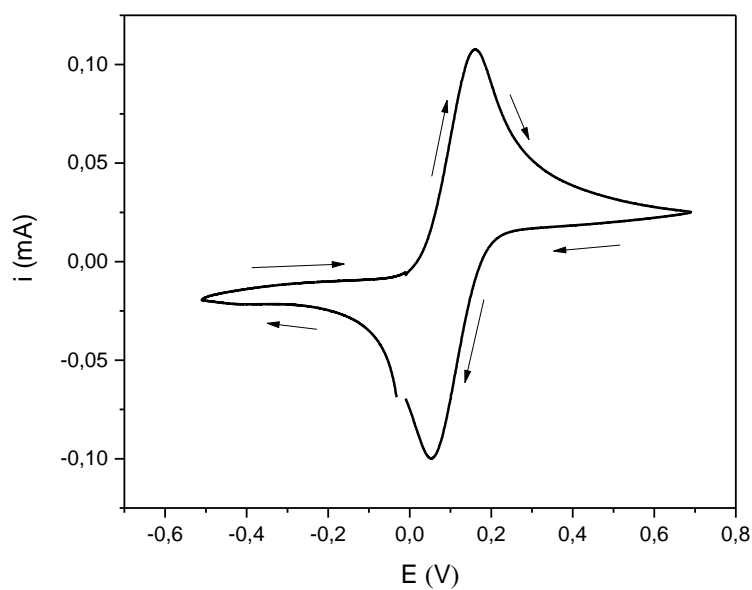


Abb. 4-2 Zyklovoltammetrie von 0,01 mol/L Ferrocen in [EMIm]TFSA auf Gold bei Raumtemperatur, mit einer Scanrate von 50 mV/s

#### 4. Experimenteller Teil

---

An den Elektrodenoberflächen finden Oxidations- und Reduktionsreaktionen statt. Die Nernst-Gleichung beschreibt das Verhältnis von oxidierten und reduzierten Spezies:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$

mit

$E$ : Elektrodenpotential [V]

$E^0$ : Standardelektrodenpotential [V]

$R$ : Universelle oder molare Gaskonstante  $R = 8,31446 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$

$T$ : absolute Temperatur (in Kelvin) [K]

$n$ : Anzahl der übertragenen Elektronen (auch Äquivalentzahl)

$F$ : Faraday-Konstante,  $F = 96485,34 \text{ [C}\cdot\text{mol}^{-1}] = 96485,34 \text{ [J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$

$a$ : Aktivität des betreffenden Redox-Partners

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostaten/Galvanostaten VersaStat™ 3F von Princeton Applied Research (Berwyn, PA, USA) unter Verwendung der VersaStudio Software durchgeführt.

### 4.2. Elektrochemische Zelle

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine elektrochemische Zelle aus Teflon® verwendet. Der Aufbau ist in Abb. 4-3 gezeigt. Die Teflon®-Zelle wird mit Hilfe einer Stahlplatte auf der Grundplatte befestigt. Zwischen Substrat (AE) und Teflon®-Zelle wird ein schwarzer teflonbeschichteter Viton O-Ring eingebaut, um die Dichtigkeit der Zelle zu gewährleisten. Alle Messungen werden in einer „Drei-Elektroden-Anordnung“ durchgeführt. Die drei Elektroden sind AE, RE

#### 4. Experimenteller Teil

---

und GE. Von links nach rechts sind das die GE, RE und ein Kupferdraht, der die AE mit dem Potentiostaten verbindet. Eine ringförmige GE befindet sich in der Mitte der Teflon<sup>®</sup>-Zelle und taucht in die Flüssigkeit ein. Die RE wird möglichst nah an die AE herangeführt, um einen Spannungsabfall zwischen RE und AE zu vermeiden. Die aktive Fläche der elektrochemischen Zelle beträgt  $0,3 \text{ cm}^2$ . Sowohl O-Ring als auch alle Teflon<sup>®</sup>-Teile, die in direkten Kontakt mit der ionischen Flüssigkeit stehen, werden gründlich gereinigt. Dazu werden sie einmal mit einer Mischung aus destilliertem Wasser und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) im Volumenverhältnis 5:1 und anschließend zweimal mit reinem destilliertem Wasser für jeweils mindestens 15 Min. ausgekocht. Die gereinigte Teflon<sup>®</sup>-Zelle und der O-Ring werden anschließend über Nacht im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Da die Experimente gegenüber Wasser und Sauerstoff empfindlich sind, wird die elektrochemische Zelle nach dem Aufbau in eine Handschuhbox eingeschleust. Die Zelle wird erst in der Handschuhbox mit dem Elektrolyten befüllt und anschließend mit dem Potentiostaten verbunden.

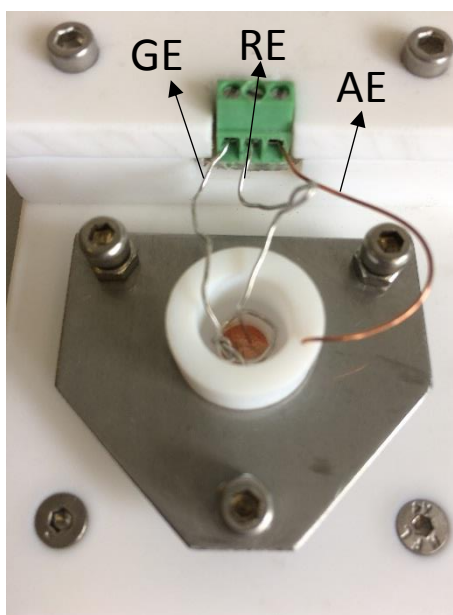


Abb. 4-3 Elektrochemische Zelle

### 4.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (engl. *scanning electron microscope*, SEM), das in den 1950er Jahren entwickelt wurde, ist ein hochauflösendes Oberflächen-Elektronenmikroskop. Mit Hilfe eines Elektronenstrahls wird die Probenoberfläche abgetastet, um die Oberflächenstruktur der Probe dreidimensional abzubilden. Es können Auflösungen von bis zu 3,5 nm erreicht werden. Höhere Auflösungen lassen sich nur durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung realisieren, wobei die Tiefenschärfe jedoch verloren geht.

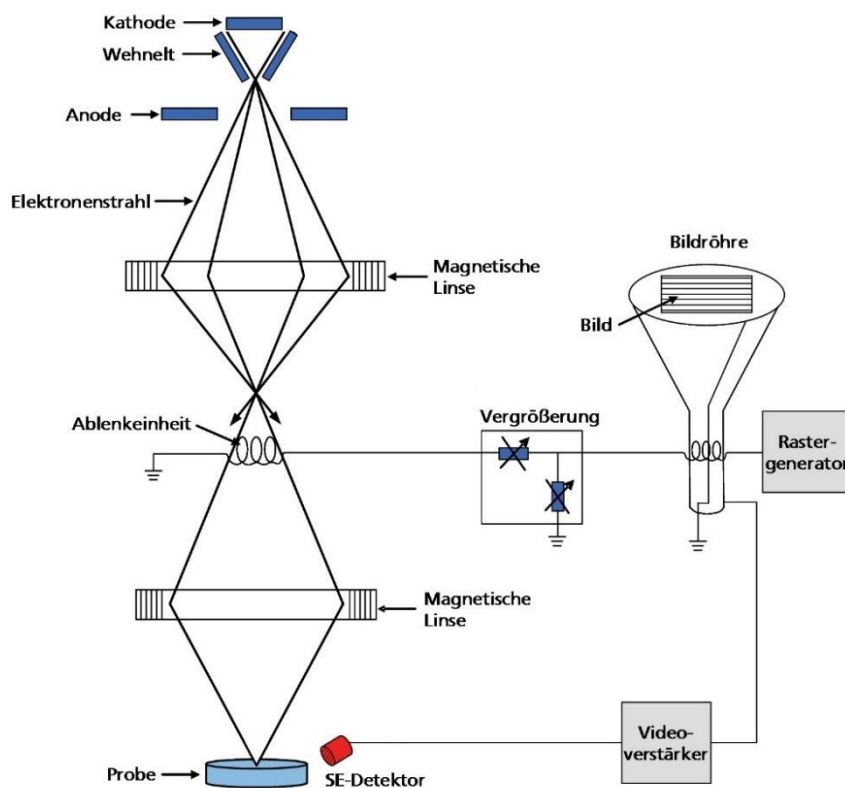


Abb. 4-4 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops <sup>[43]</sup>

Ein Rasterelektronenmikroskop liefert durch Abfahren einer Probe detaillierte Oberflächeninformationen, indem die Probe in einem Rastermuster mit einem Elektronenstrahl abgetastet wird. Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abb. 4-4 gezeigt. Die wesentlichen Bauteile des Rasterelektronenmikroskops sind die Elektronenquelle,

die Elektronenoptik, die Detektion und die Signalverarbeitung. Als Elektronenquelle dienen eine Glühkathode oder eine Feldemissionselektrode. Der Elektronenstrahl wird durch den Wehnelt-Zylinder gebündelt und durch die Anode beschleunigt. Die Qualität der Bilder des Rasterelektronenmikroskops hängt im Wesentlichen vom Durchmesser des Elektronenstrahls ab. Deswegen wird der Elektronenstrahl durch mehrere magnetische Linsen fokussiert, wodurch der Durchmesser des Elektronenstrahls auf 5 bis 20 nm reduziert werden kann. Bevor dieser fokussierte Elektronenstrahl an die Probenoberfläche gelangt, durchläuft er einen Ablenkungsgenerator, der für ein zeilenweises Abfahren der Probe sorgt. Mit dem Ablenkungsgenerator erfolgt auch die Steuerung der Vergrößerung der Probe. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, kommt es zu elastischen und inelastischen Wechselwirkungen. Besonders die schwach gebundenen Elektronen der äußeren Atomschalen werden dabei emittiert. Die emittierten Sekundärelektronen (SE) werden von einem SE-Detektor detektiert. Das Signal wird durch einen Videoverstärker verstärkt und in früheren Geräten als Punkt auf dem Monitor abgebildet. Die Abbildung auf dem Monitor läuft synchron zur Abrasterung der Probe, sodass Punkt für Punkt ein Abbild der Probenoberfläche entsteht. Heutige REM's verwenden für die Bildgebung CCD-Arrays, wodurch die Bilder digitalisiert werden können. Nichtleitende Proben müssen mit einer Sputterbeschichtung vorbehandelt werden. Alle Proben müssen möglichst frei sein von z. B. Ionischen Flüssigkeiten, um eine gute Auflösung der Oberfläche zu erhalten. Darüber hinaus müssen alle Proben dem Unterdruck in der Vakuumkammer standhalten.

Die REM-Messungen wurden mit einem FE-SEM-Jeol JSM 7610 der Firma Jeol (Akishima, Japan) durchgeführt. Die Messungen wurden von Frau Dipl.-Ing. (FH) Silvia Löffelholz (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

#### 4.4. Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX)

ist ein spektroskopisches Verfahren zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Proben. In einem Elektronenmikroskop werden durch den Elektronenstrahl Primärelektronen aus dem inneren Energieniveau der Probenatome freigesetzt. Die freien Zustände werden von Elektronen aus äußeren Energieniveaus wieder aufgefüllt. Dabei wird die Energiedifferenz in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung frei. Anhand des Röntgenspektrums können Aussagen über die Elementzusammensetzung der Probe getroffen werden.

Die EDX-Messungen wurden mit einem EDX-Analyse Element/TEAM 4.3 der Firma EDAX-Ametek (Mahwah, NJ, USA) durchgeführt. Die EDX-Analysen wurden von Frau Dipl.-Ing. (FH) Silvia Löffelholz (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

### 4.5. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine spektroskopische Methode zur Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern. Alle Schwingungsspektroskopien charakterisieren molekulare Schwingungen und meistens in geringerem Maße auch molekulare Rotationen. Molekulare Schwingungen basieren auf den Bewegungen der einzelnen Atome des Moleküls relativ zueinander. Die Kräfte, die das Molekül zusammenhalten, wirken wie kleine Federn, die die Atome verbinden (Abb. 4-5). Die Anzahl der Schwingungen hängt stark von der genauen Struktur des Moleküls ab und umfasst daher ein einzigartiges Schwingungsspektrum. Dies macht die Schwingungsspektroskopie zu einem idealen Instrument zur Identifizierung von Substanzen. Tatsächlich ist das Schwingungsspektrum so einzigartig, dass es (oder genauer gesagt ein Teil davon) oft als chemischer Finger-Print des Moleküls bezeichnet wird. Unterschiedliche Schwingungsspektroskopien können eine unterschiedliche Teilmenge des gesamten Schwingungsspektrums erfassen, weshalb die gängigsten Methoden dieser Klasse, wie Raman-, Infrarot- (IR) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), häufig als "komplementäre Methoden" bezeichnet werden.<sup>[44,45]</sup>

#### 4. Experimenteller Teil

Die Molekülschwingungsarten werden nach Streckschwingung (symmetrische/asymmetrische Streckschwingung) und Deformationsschwingung (engl. „*in plane*“ und „*out of plane*“), wie in Abb. 4-5 am Beispiel der Methylengruppe gezeigt wird, unterschieden.

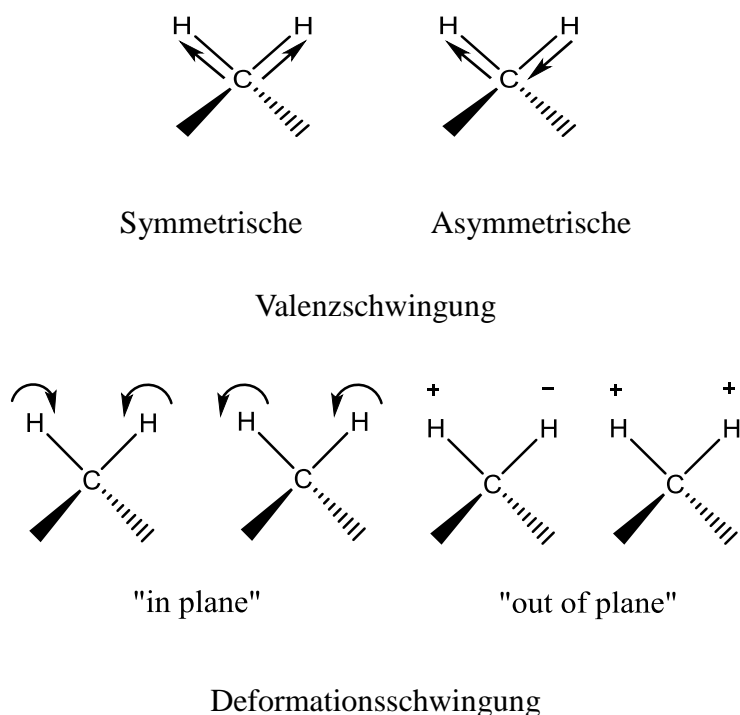


Abb. 4-5 Schwingungsmöglichkeiten der Methylengruppe <sup>[46]</sup>

Raman-Spektroskopie detektiert Veränderungen in der Polarisierbarkeit eines Moleküls. Es erkennt daher nur Schwingungen, bei denen sich die Polarisierbarkeit während der Bewegung ändert (dies sind Raman-aktive Schwingungen). Die Polarisierbarkeit beschreibt, wie leicht die Elektronenwolke um ein Molekül verzerrt werden kann. Eine Änderung der Polarisierbarkeit wird beispielsweise durch eine Vergrößerung der Elektronenwolke verursacht.

Die Schwingungen bestimmter Untereinheiten eines Moleküls, die als funktionelle Gruppen bezeichnet werden, erscheinen in einem Raman-Spektrum bei charakteristischen Raman-Verschiebungen. Eine solche Verschiebung ist für alle Moleküle mit der gleichen funktionellen Gruppe ähnlich. Diese Signale sind besonders nützlich bei der Überwachung von Reaktionen,



an denen diese funktionellen Gruppen beteiligt sind (Oxidation, Polymerisation usw.), da sie ein direktes Maß für den Fortschritt während der Reaktion liefern. Oberhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  treten lokalisierte Schwingungen auf, die funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Die Wechselwirkungen dieser Gruppen mit dem Rest des Moleküls sind relativ gering. In diesem Bereich treten demnach Absorptionsbanden auf, deren Lage und Intensität charakteristisch für die jeweilige funktionelle Gruppe ist. Skelettschwingungen treten normalerweise bei Raman-Verschiebungen unter  $1500\text{ cm}^{-1}$  auf und haben ein substanzspezifisches, charakteristisches Muster. Daher wird dieser Bereich auch als Finger-Print-Bereich bezeichnet.<sup>[47]</sup>

Die Raman-Spektren wurden mit einem VERTEX 70, RAM 2 (Bruker Optics, Billerica, MA, USA), (Nd: YAG laser, 1064 nm) aufgenommen.

### 4.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) lassen sich zum einen die chemische Elementzusammensetzung der Oberfläche und zum anderen die chemischen Bindungsverhältnisse zwischen den Elementen untersuchen. Die monochromatische bzw. nicht-monochromatische Röntgenstrahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt. Als Anoden werden hauptsächlich Magnesium oder Aluminium verwendet. Die gewünschten Strahlen sind die  $\text{MgK}_\alpha$ - bzw. die  $\text{AlK}_\alpha$ -Linien ( $\text{AlK}_\alpha$ ,  $h\nu = 1486,6\text{ eV}$  und  $\text{MgK}_\alpha$ ,  $h\nu = 1253,6\text{ eV}$ ). Als Detektor wird ein Halbkugelanalysator verwendet. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip des Photoeffekts. Wenn ein Atom oder Molekül ein Röntgenphoton absorbiert, kann ein Elektron herausgestoßen werden (Abb. 4-6). Die kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) des Elektrons hängt von der Photonenenergie ( $h\nu$ ) und der Bindungsenergie ( $E_{bind}$ ) des Elektrons ab.

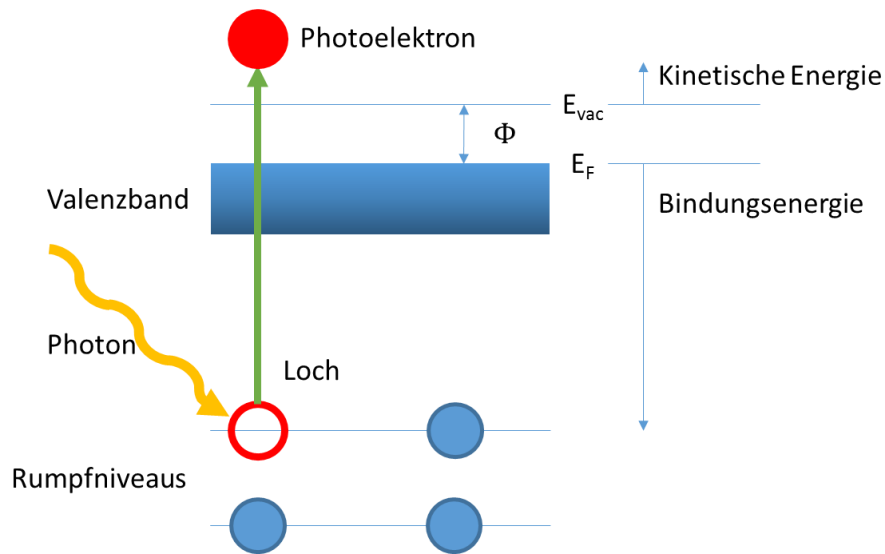


Abb. 4-6 Der Photoemissionsprozess

Es gilt für die kinetische Energie der Photoelektronen nach dem Koopmann'schen Theorem:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_{bind}$$

mit

$E_{kin}$ : kinetische Energie

$h\nu$ : Photonenenergie

$E_{bind}$ : Bindungsenergie

$\Phi$ : Austrittsarbeit

Von der Bindungsenergie kann man auf das jeweilige Element schließen. Sie ist charakteristisch für jedes Element. Die Informationstiefe liegt im Bereich von bis zu 10 nm<sup>[48]</sup> und ist damit deutlich oberflächenempfindlicher als EDX. Es können sowohl Übersichtsspektren als auch Detailspektren aufgenommen werden. Die Übersichtsspektren enthalten allgemeine Information über die vorhandenen Elemente in der untersuchten Probe. Auf diese Weise erhält man einen Überblick über die Elemente an der Oberfläche. Anhand von Detailspektren können verschiedene Oxidations- und Bindungszustände der Elemente unterschieden werden. Dazu

werden energetisch hochaufgelöste Detailspektren mit längerer Integrationszeit aufgenommen. Es wird meist nur der Bereich einer Linie für diese Detailspektren festgelegt und gemessen.

Die XPS-Messungen wurden mit einer Omicron Multiprobe von Omicron electronics GmbH (Klaus, Österreich) bzw. Specs XPS/SPM von Specs (Berlin, Deutschland) unter Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Die XPS-Messungen der Titanabscheidung und die Auswertung der Spektren wurden von Herrn M. Sc. Gouzhu Li (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt. Die XPS-Messungen der Vanadiumabscheidung und die Auswertung der Spektren wurden von Herrn Dr. Andriy Borodin (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

### 4.7. Röntgendiffraktometrie (XRD)

1912 entdeckte Max von Laue zusammen mit Walter Friedrich und Paul Knipping die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Aus den Beugungsmustern konnte erstmals auf die Kristallstruktur geschlossen werden. Für seine Arbeit erhielt von Laue 1914 den Nobelpreis für Physik. Nach den Grundlagen von Laue entwickelten 1913 der britische Physiker Bragg und sein Sohn (WH Bragg, WL Bragg) die berühmte Bragg Gleichung. Damit konnten sie z. B. die Kristallstrukturen von Natriumchlorid (NaCl) und Kaliumchlorid (KCl) aufklären.

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, wird beobachtet, dass ein kleiner Teil durch den Kristall abgelenkt wird – ein Phänomen, das als Röntgenbeugung bezeichnet wird. Die Strahlung wird nur in solche Richtungen nennenswert reflektiert, in denen die einzelnen Reflexionen der Röntgenstrahlung an den einzelnen Gitterebenen des Kristalls sich konstruktiv überlagern. Diese Bedingung beschreibt die Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

mit

$d$ : Abstand zwischen parallelen Gitterebenen

$\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$\theta$ : Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene

$n$ : eine natürliche Zahl

Die Röntgenstrahlen werden von einer Röntgenröhre erzeugt. Sie besteht aus einer Kathode und einer Anode, auf die unter Hochspannung beschleunigte Elektronen aus der Kathode aufprallen. Die Röntgenstrahlung wird durch einen Monochromator und einen Kollimator geschickt, so dass ein Primärstrahl mit charakteristischer  $K\alpha$ -Wellenlänge (Molybdän: 0,071 nm; Kupfer: 0,154 nm) entsteht.

Die XRD-Messungen wurden mit einem PANalytical Empyrean Diffractometer der Firma PANalytical (Almelo, Niederlande) mit  $\text{CuK}\alpha$  Radiation gemessen. Die XRD-Analysen wurden von Herrn Dr. Giridhar Pulletikurthi (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

### 4.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) ist eine im Nanometer-Bereich hochauflösende Rastersondentechnik, mit einer viel besseren Auflösung als Lichtmikroskope (Auflösung von 0,3  $\mu\text{m}$ ) und eine wichtige Methode in der Oberflächenchemie. Es können nicht nur Topographien von Oberflächen aufgenommen werden, sondern auch atomare Kräfte an der Grenzfläche gemessen werden. Das erste AFM wurde 1985 von Gerd Binnig, Calvin F. Quate und Christoph Gerber entwickelt.<sup>[49]</sup> Dabei wird ein fokussierter Laserstrahl auf das Ende des Cantilevers gerichtet, da dort die maximale Verbiegung auftritt. Vom Cantilever wird der Laserstrahl auf einen Photodetektor reflektiert. Ändert sich nun die Verbiegung, dann ändert sich auch der Einfallswinkel, und der Laserpunkt wandert über den Photodetektor. Der Photodetektor detektiert über die Bewegung des Lasers

die Bewegung des Cantilevers und misst somit die Topographie der Probe.

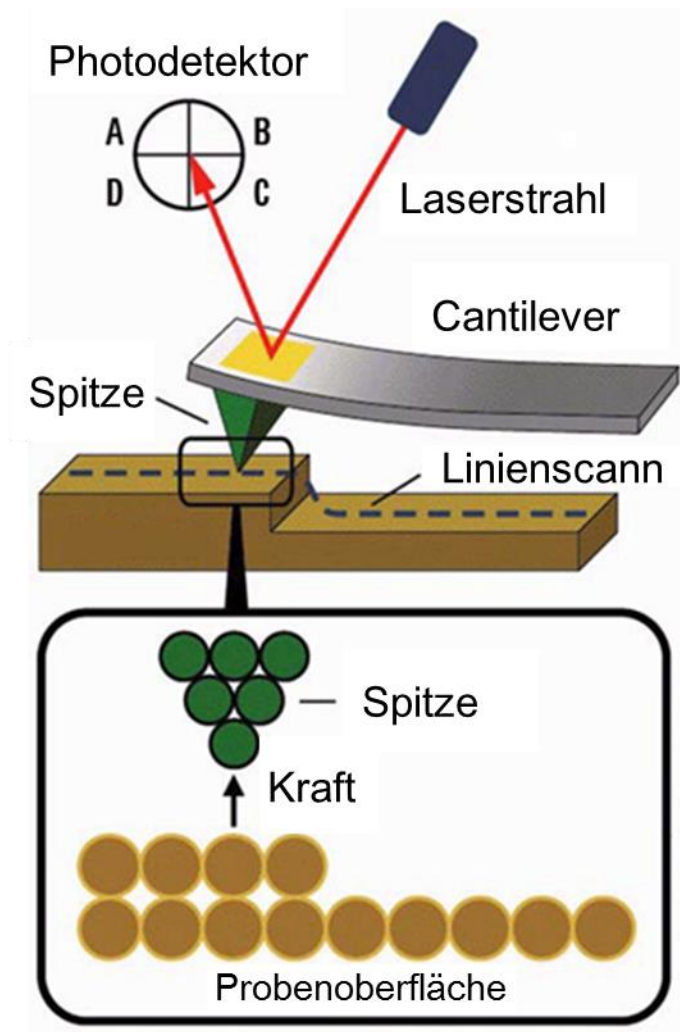


Abb. 4-7 Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (Bild aus <sup>[50]</sup>, Text ins Deutsch übersetzt)

Der Radius der Spitze eines Cantilevers ist nur einige Nanometer groß, weswegen die Auflösung eines Rasterkraftmikroskops sehr hoch ist. Der Cantilever besteht aus Silizium oder Siliciumnitrid und erlaubt Kräfte von einigen Piconewton zu messen. Wird der Cantilever bis auf einige Nanometer nah an die Oberfläche der Probe geführt, verursachen Kräfte zwischen der Spitze und der Probe eine Krümmung des Cantilevers. Diese Krümmung des Cantilevers wird mit dem Hookeschen Gesetz beschrieben. Kräfte, die mit dem AFM gemessen werden können, sind z. B. Van-der-Waals-Kräfte, Kapillarkräfte, chemische Bindungen, elektrostatische Kräfte, magnetische Kräfte usw.. Die Ablenkung des Cantilevers wird mit

einem Photodetektor gemessen und analysiert.

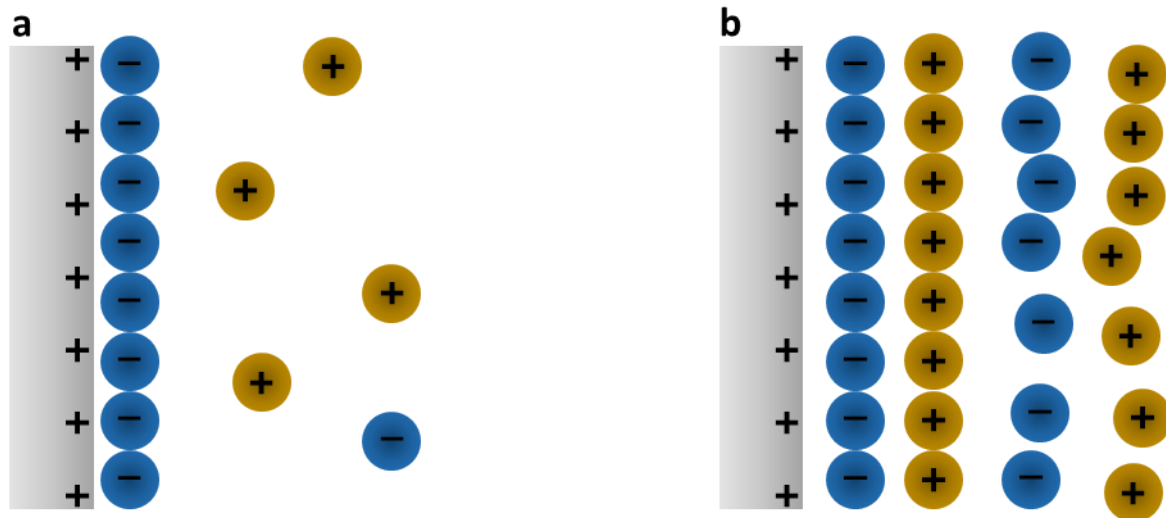


Abb. 4-8 Doppelschicht von wässriger Lösung (a). Multischichten in einer Ionischen Flüssigkeit (b)

Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen, die eine Doppelschicht auf den Elektroden ausbilden, bilden Ionische Flüssigkeiten Multischichten an der Grenzfläche (Abb. 4-8). Solche Multischichten an der Grenzfläche können mit dem AFM untersucht werden. Dazu wird die AFM-Spitze in der Ionischen Flüssigkeit in Richtung der Elektrodenoberfläche bewegt, und die Kraft bzw. Ablenkung wird aufgezeichnet (Abb. 4-9). Trifft die Spitze des Cantilevers auf die erste Schicht, überwiegen repulsive Kräfte und der Cantilever wird nach oben gebogen, bis die Kraft ausreicht, um die Schicht zu durchbrechen. Die Kräfte die notwendig sind, um eine Schicht zu durchbrechen, nehmen näher an der Oberfläche immer weiter zu. Nach Erreichen der Oberfläche wird der Cantilever wieder weggezogen. Die Signale werden vom Photodetektor gemessen und analysiert.

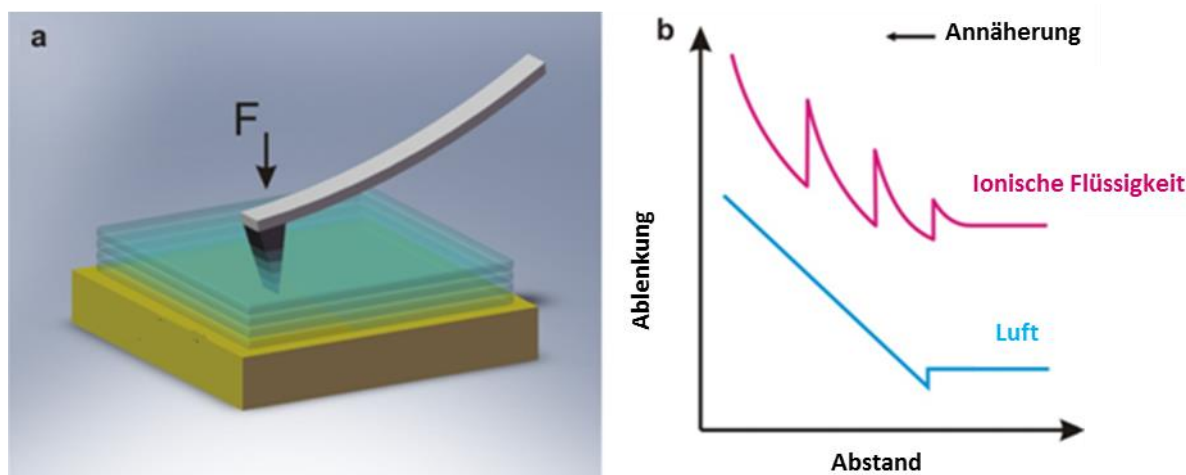


Abb. 4-9 Schematische Darstellung eines AFM in Gegenwart Ionischer Flüssigkeiten (a) und die entsprechende Annäherungskurve in Gegenwart Ionischer Flüssigkeiten bzw. an Luft (b) <sup>[51]</sup>

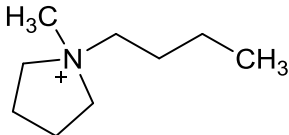
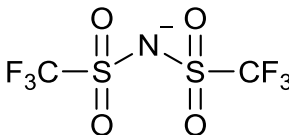
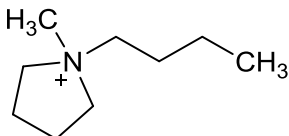
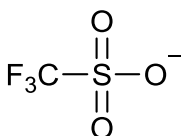
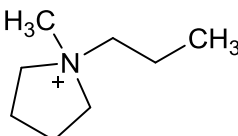
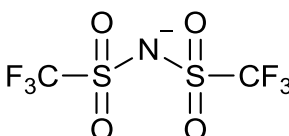
Die Kraft-Abstandskurven-Messungen wurden mit einem „Molecular Imaging PicoPlus AFM“ der Firma Keysight (Santa Rosa, CA, USA) im Kontaktmodus bei 22°C durchgeführt.

### 4.9. Verwendete Chemikalien und Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid ([Py<sub>1,4</sub>]TFSA), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat ([Py<sub>1,4</sub>]TfO) und 1-Propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid ([Py<sub>1,3</sub>]TFSA) für die Untersuchungen zur Abscheidung von Titan und Vanadium verwendet. Die Ionischen Flüssigkeiten wurden von der Firma IoLiTec-Ionic Liquids Technologies GmbH (Heilbronn, Deutschland) gekauft. Sie werden am Institut vor Gebrauch noch im Vakuum bei 120°C getrocknet, um ihre Wassergehalte auf unter 3 ppm zu senken. Anschließend werden sie in der Handschuhbox (OMNI-LAB) unter Argon-Atmosphäre bis zum Gebrauch gelagert. Die chemischen Strukturen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten sind in Tab. 4-1 dargestellt.

## 4. Experimenteller Teil

Tab. 4-1 Die Struktur von verwendete Ionische Flüssigkeit

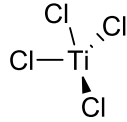
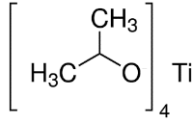
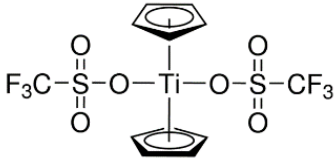
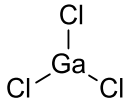
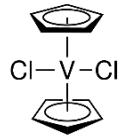
Ionische Flüssigkeiten	Kation	Anion
<p>[Py<sub>1,4</sub>]TFSA</p> <p>1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid</p>		
<p>[Py<sub>1,4</sub>]TfO</p> <p>1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat</p>		
<p>[Py<sub>1,3</sub>]TFSA</p> <p>1-Propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid</p>		

Als Präkursoren für die Titan- bzw. Vanadiumabscheidungen wurden die Metallsalze Titanchlorid (TiCl<sub>4</sub>), Titan(IV)-isopropoxid (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) bis(trifluormethansulfonat) (Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(TfO<sub>2</sub>)) und Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid V(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet. Darüber hinaus wird Gallium(III)-chlorid (GaCl<sub>3</sub>) als Additiv für die elektrochemischen Abscheidungen verwendet. Die Hersteller und die Struktur der Metallsalze sind in Tab. 4-2 gezeigt.



#### 4. Experimenteller Teil

Tab. 4-2 Informationen zu den verwendeten Metallsalzen

Metallsalz	Hersteller	Struktur
$\text{TiCl}_4$ Titan(IV)-chlorid	Sigma Aldrich Deutschland	
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ Titan(IV)-isopropoxid	Alfa Aesar Deutschland	
$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$ Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) bis(trifluormethansulfonat)	Sigma Aldrich Deutschland	
$\text{GaCl}_3$ Gallium(III)-chlorid	Sigma Aldrich Deutschland	
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid	Sigma Aldrich Deutschland	

Die Kupfer-Substrate werden von der Firma RS Components (London, UK) erworben. Die Reinheit ist 99,0%. Vor jedem Versuch werden die Kupfer-Substrate poliert und mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Goldsubstrate (Gold auf Glass) werden von der Firma arrandee metal GmbH + Co. KG (Werther, Deutschland) gekauft. Vor jedem Versuch werden die Goldsubstrate zur Reinigung kurz in einer Wasserstoffflamme gegläht. Der Pt-Draht wird von der Firma EMT Edelmetalltechnik GmbH (Bad Saarow, Deutschland) gekauft. Der Durchmesser ist 0,50 mm, die Reinheit ist 99,95%.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Untersuchungen zur Abscheidung von Titan

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die elektrochemische Abscheidung von Titan aus verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Titansalzen als Titanquelle untersucht. Eingesetzt wurden die kommerziell verfügbaren Titan-Verbindungen Titantetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ), Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)bis(trifluormethylsulfonat) ( $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$ ) und Titan(IV)isopropoxid ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ).

#### 5.1.1. Titan(IV)-chlorid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

##### bis(trifluormethylsulfonyl)amid

2008 wurde berichtet, dass aus  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{EMIm}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold kein elementares Titan abgeschieden werden kann. Vielmehr wurden Titansubhalogenide wie  $\text{TiCl}_{0,2}$ ,  $\text{TiCl}_{0,5}$  oder  $\text{TiCl}_{1,1}$  (als durchschnittliche Stöchiometrie) gebildet.<sup>[10]</sup>

Warum kein Titan abgeschieden werden konnte, wird in diesem Kapitel mit Zyklovoltammetrie (CV), *in situ* Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Raman-Spektroskopie näher untersucht.

##### 5.1.1.1. Zyklovoltammetrie auf Gold

Zyklovoltammetrie (CV) wurde verwendet, um das elektrochemische Verhalten von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold bei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in der Ionischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur zu untersuchen. Alle Zyklovoltammogramme (CVs) wurden zuerst in negativer Richtung vom Ruhepotential (OCP) ausgehend, zwischen den gewählten Umkehrpotentialen von -1,5 V und 0,5 V, mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Wie in Abb. 5-1 zu sehen ist, zeigen die Zyklovoltammogramme (CVs) zwei Reduktionsprozesse im Vorwärtsscan. Im Rückwärtsscan der CVs wird ein deutlicher Oxidationsprozess (A1) beobachtet. Darüber hinaus zeigt sich, dass die CVs bei Erhöhung der Konzentration von  $\text{TiCl}_4$

## 5. Ergebnisse und Diskussion

in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  unterschiedliche Formen und die Reduktionspeaks unterschiedliche Potentiale aufweisen. Für 0,1 mol/L  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  wird der erste Reduktionspeak C1 bei  $\sim 0,3$  V und ein zweiter schwächerer Reduktionspeak (C2) bei  $-1,0$  V beobachtet. Die zwei kathodischen Prozesse lassen darauf schließen, dass die elektrochemische Reduktion von  $\text{Ti(IV)}$  in zwei Schritten erfolgt. Mit steigender  $\text{TiCl}_4$ -Konzentration verschiebt sich der Reduktionspeak C1 zu negativeren Potentialen ( $\sim -0,6$  V). Bei dem anodischen Prozess A1 könnte es sich um die Oxidation der vorher reduzierten Ti-Spezies handeln. Es gibt aber keine eindeutigen Beweise für die Abscheidung von elementarem Titan, was mit früheren Beobachtungen übereinstimmt<sup>[10]</sup>.

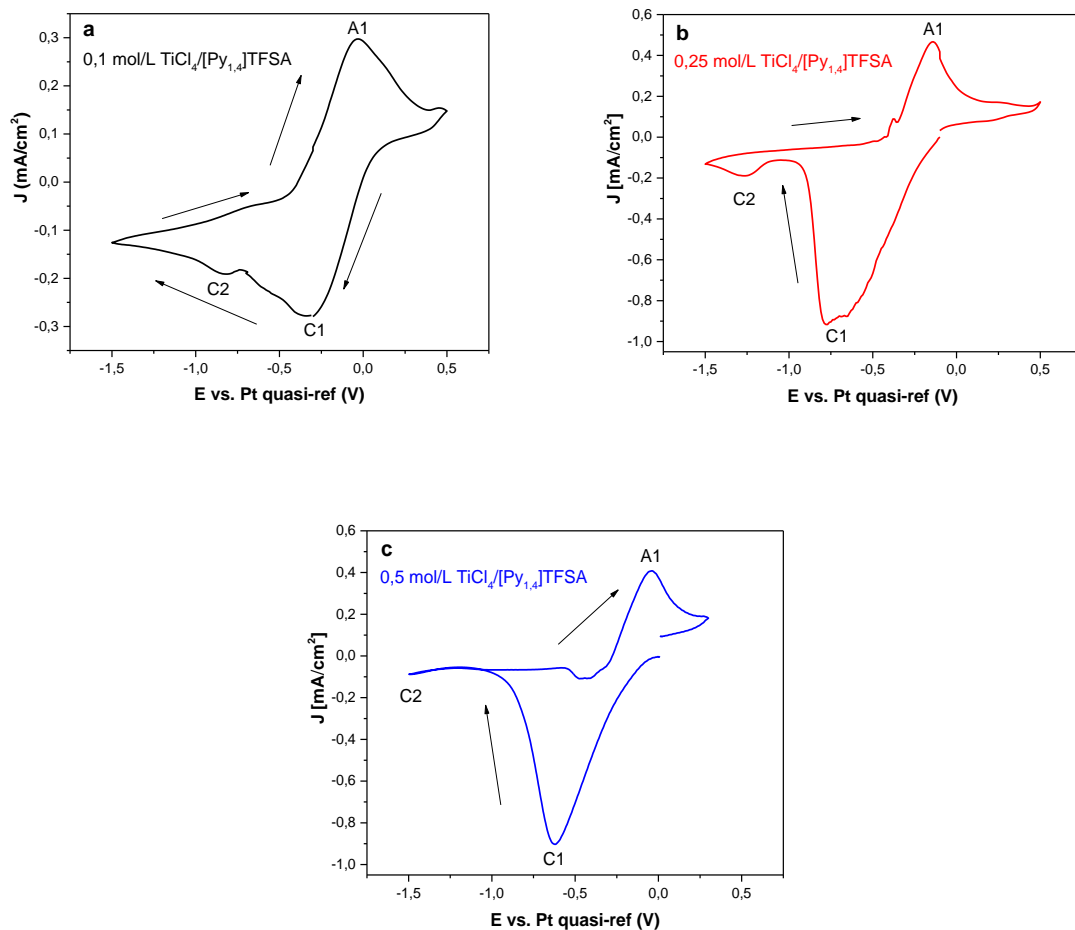


Abb. 5-1 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L (a), 0,25 mol/L (b) und 0,5 mol/L (c)  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

Die Frage ist zu klären, ob die Titanabscheidung aus  $\text{TiCl}_4$  nicht gelungen ist, weil das  $\text{TiCl}_4$  aus der Grenzflächenschicht verdrängt wird, oder ob es eine Komplexbildung zwischen den Anionen der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $\text{TiCl}_4$  gibt. Für die Grenzflächenuntersuchungen (Kapitel 5.1.1.2) wird das AFM verwendet. Eine mögliche Komplexbildung in der Flüssigkeit wird mit der Raman-Spektroskopie untersucht (Kapitel 5.1.1.3).

### 5.1.1.2. Grenzflächenuntersuchungen mit dem AFM

*In situ* Grenzflächenuntersuchungen mit dem AFM zeigen, dass die Zugabe von 0,1 mol/L  $\text{TiCl}_4$  zu der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  die Grenzflächenschicht kaum verändert. Erst 0,25 mol/L bzw. 0,5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  beeinflussen die Grenzflächenschichtstruktur sehr stark. Die mehrschichtige Grenzflächenstruktur ist vollständig gestört, und es können bei den Kraft-Abstandsmessungen keine klaren Stufen mehr beobachtet werden (Abb. 5-2). Die Verbreiterung der innersten Schicht von 0,5 nm zu 0,8 nm kann auf die Bildung der  $\text{TiCl}_4$ -TFSA-Komplexe (s. Kapitel 5.1.1.3) in den Schichten zurückgeführt werden. Neben der innersten Schicht verbreitern sich auch die Folgeschichten. Die benötigte Kraft, um die innerste Schicht zu durchbrechen, sinkt von 10 nN auf 6 nN durch Zugabe von 0,1 mol/L  $\text{TiCl}_4$ . Bei höheren  $\text{TiCl}_4$  Konzentrationen (0,25 mol/L bzw. 0,5 mol/L) wird durch mehr komplexiertes  $\text{TiCl}_4$  die Schichtstruktur an der Grenzfläche vollständig zerstört.

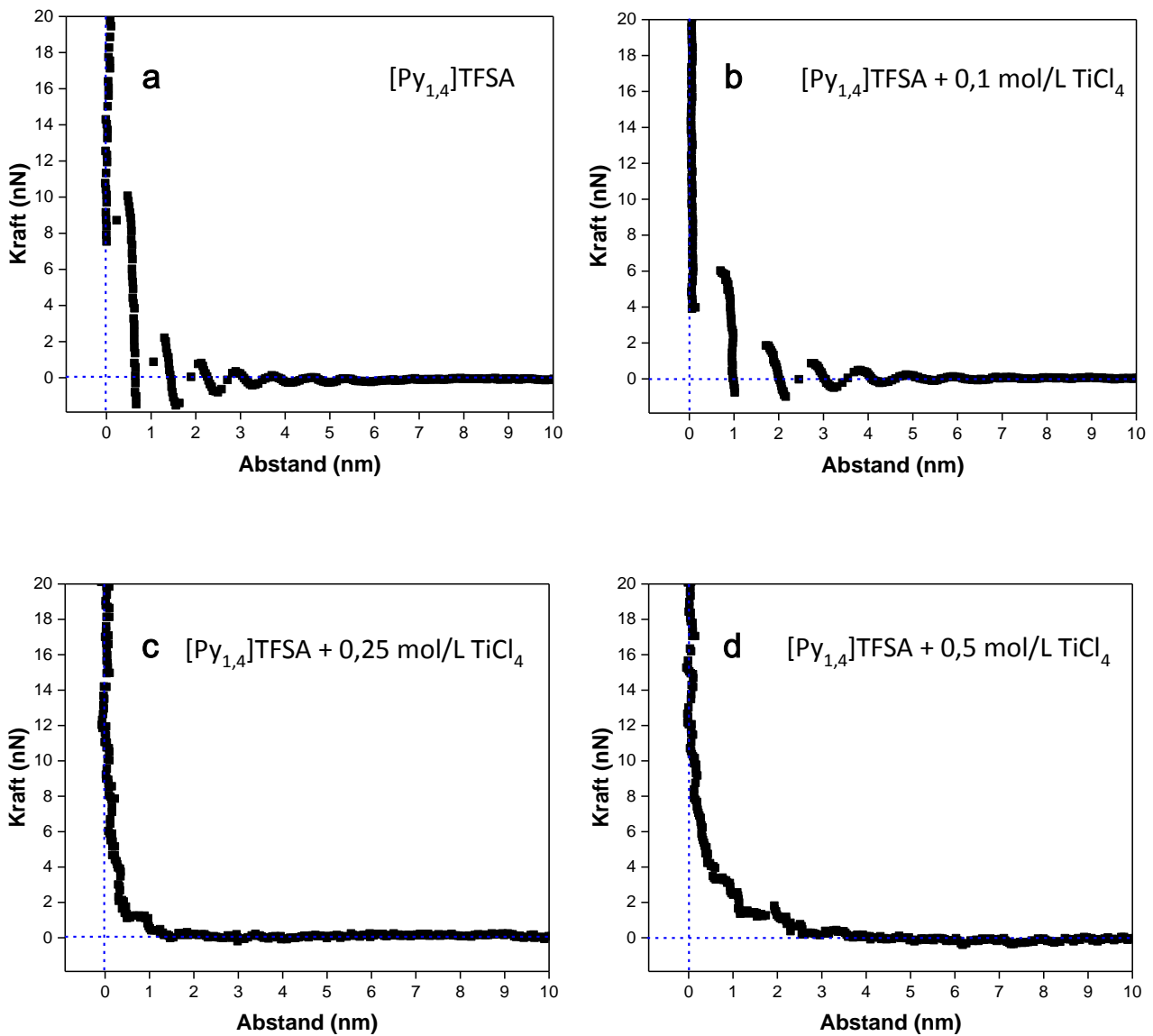


Abb. 5-2 Kraft-Abstandskurven an der Grenzfläche  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA} / \text{Au}(111)$  bei -1,0 V (a) und an der Grenzfläche  $\text{TiCl}_4$  0,1 mol/L (b), 0,25 mol/L (c) und 0,5 mol/L (d) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO} / \text{Au}(111)$  bei -1,0 V.

Da die Grenzflächenstruktur bei höheren Konzentrationen an  $\text{TiCl}_4$  vollständig gestört wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich  $\text{TiCl}_4$  auch unmittelbar an der Elektrodenoberfläche befindet und auch reduziert werden kann. Eine metallische Titanabscheidung aus  $\text{TiCl}_4$  konnte aber dennoch nicht beobachtet werden. Vielmehr ergeben sich nur nicht-stöchiometrische Abscheidungen, oder der  $\text{TiCl}_4$ -Präkursor wird zu metallorganischen Verbindungen reduziert. Eine mögliche Ursache ist die Komplexbildung zwischen  $\text{TiCl}_4$  und den TFSA-Anion. Die

Komplexbildung in der Flüssigkeit wird im nächsten Kapitel mit Raman-Spektroskopie untersucht.

### 5.1.1.3. Raman-Spektroskopie

Um Informationen über die  $\text{TiCl}_4$ -Spezies in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{TFSA}$  und den Einfluss der Konzentration von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{TFSA}$  auf die Wechselwirkung/Solvatation von  $\text{TiCl}_4$  zu untersuchen, wurden Raman-Schwingungsspektren der Ionischen Flüssigkeit im Bereich zwischen 200 und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  mit drei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  (0,1, 0,25 und 0,5 mol/L) aufgezeichnet (Abb. 5-3).

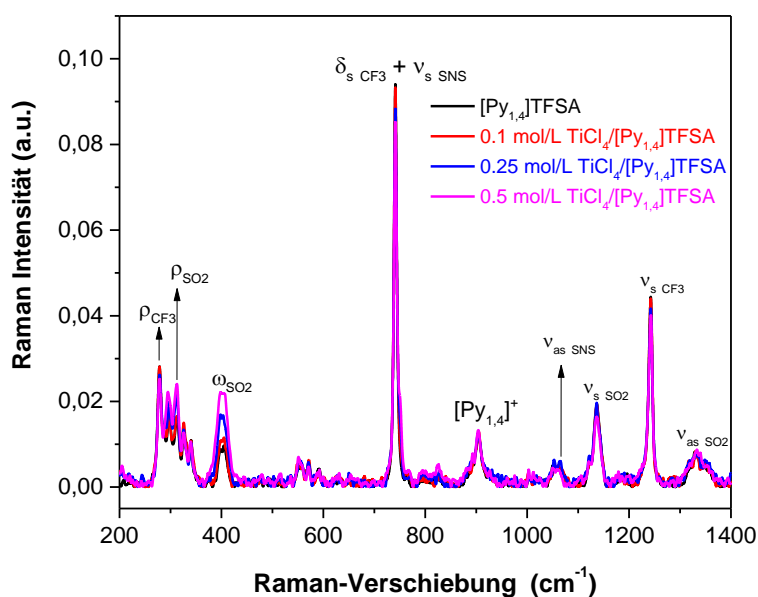


Abb. 5-3 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit und bei drei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{TFSA}$ .

Die Zuordnung der Peaks, die mit dem TFSA-Anion und dem  $[\text{Py}_{1,4}]$ -Kation in Zusammenhang stehen, sind in der Tab. 5-1 gezeigt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-1 Raman-Verschiebungen der reinen Ionischen Flüssigkeit und bei drei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .<sup>[52,53]</sup>

Raman-Verschiebung ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symbol	funktionelle Gruppe
279	$\rho_{\text{CF}_3}$	$\text{CF}_3$ - Deformationsschwingung
312	$\rho_{\text{SO}_2}$	$\text{SO}_2$ - Deformationsschwingung
401	$\omega_{\text{SO}_2}$	$\text{SO}_2$ - Deformationsschwingung
741	$\delta_{\text{S CF}_3}$	$\text{CF}_3$ - Deformationsschwingung
741	$\nu_{\text{S SNS}}$	SNS-Streckschwingung
904		Deformationsschwingung des $[\text{Py}_{1,4}]^+$
1065	$\nu_{\text{as SNS}}$	SNS-Streckschwingung
1137	$\nu_{\text{S SO}_2}$	$\text{SO}_2$ -Streckschwingung
1243	$\nu_{\text{S CF}_3}$	$\text{CF}_3$ -Streckschwingung
1333	$\nu_{\text{as SO}_2}$	$\text{SO}_2$ -Streckschwingung

Das TFSA-Anion kann zwei Konformationsformen annehmen, wie z. B. die transoide Form (C2-Symmetrie mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf gegenüberliegenden Seiten der SNS-Ebene) und cisoide Form (C1-Symmetrie, mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf der gleichen Seite der SNS-Ebene) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . Der Energieunterschied dieser beiden Formen beträgt etwa 2-3 kJ/mol, und beide Formen können bei Raumtemperatur in der Flüssigkeit koexistieren.<sup>[54,55,56,57]</sup> Die Koexistenz dieser Konformere und ihre Konzentration können die physikochemischen Eigenschaften einer Ionischen Flüssigkeit beeinflussen.<sup>[57]</sup> Die Konzentration verschiedener Konformere des TFSA-Anions kann die Wechselwirkungen zwischen der Ionischen Flüssigkeit und dem gelösten Salz (z. B.  $\text{TiCl}_4$ ) beeinflussen. Die Orientierung der  $\text{SO}_2$ -Gruppen von TFSA- kann auch die Stärke der ionischen Wechselwirkungen zwischen Ionischer Flüssigkeit und gelöstem Salz beeinflussen.<sup>[54]</sup> Es wurde beobachtet, dass ein Konformationsgleichgewicht zwischen C1-

und C2-Konformeren im flüssigen Zustand existiert, wobei C2 um wenige kJ/mol stabiler ist als C1.

Die signifikantesten Änderungen wurden im Bereich zwischen 710 und 780  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die starke, charakteristische Bande bei 742  $\text{cm}^{-1}$  kann einer gekoppelten symmetrischen  $\text{CF}_3$ -Deformationsschwingung und S-N-S-Streckschwingung des TFSA-Anions zugeordnet werden und reagiert empfindlich auf Wechselwirkungen mit Metallspezies.<sup>[55,56]</sup> Für die Untersuchung der Komplexbildung ist dieser Peak sehr wichtig. Mit zunehmender Konzentration an  $\text{TiCl}_4$  sind eine Intensitätsabnahme und die Bildung einer neuen Satellitenwelle zu beobachten (Abb. 5-4).

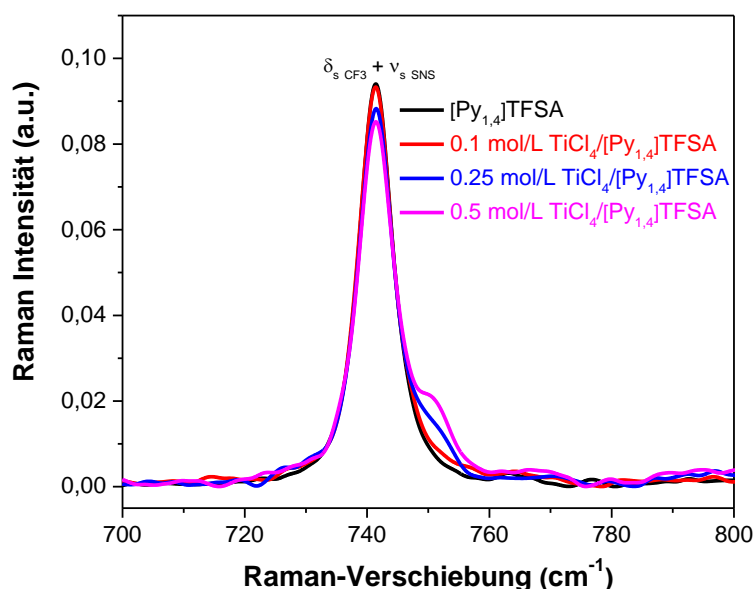


Abb. 5-4 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve) und von 0,1 mol/L (rote Kurve), 0,25 mol/L (blaue Kurve) und 0,5 mol/L (rosafarbene Kurve)  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .

Die Intensitätsabnahme und die Bildung einer neuen Schulter bei 751  $\text{cm}^{-1}$  kann auf die Bildung eines Komplexes zwischen  $\text{TFSA}^-$  und  $\text{TiCl}_4$  zurückgeführt werden. Nach Zugabe von 0,1 mol/L  $\text{TiCl}_4$  zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  tritt keine nennenswerte Änderung der Intensität des Peaks bei 742  $\text{cm}^{-1}$ , im Vergleich zur reinen Ionischen Flüssigkeit, auf. Die Spitzenintensität nimmt jedoch ab, wenn die  $\text{TiCl}_4$ -Konzentration weiter auf 0,25 mol/L erhöht wird. Hierbei handelt es sich nicht



um einen einfachen Verdünnungseffekt. Eine neue Schulter wird bei höheren Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  beobachtet. Sie weist auf eine Wechselwirkung zwischen  $\text{TiCl}_4$  und das TFSA-Anion hin und kann der Bildung komplexer Spezies zwischen  $\text{TFSA}^-$  und  $\text{TiCl}_4$  zugeschrieben werden.<sup>[55,56]</sup>

Die Rohdaten können in zwei Komponenten entfaltet werden, eine Komponente ist das freie Anion, und die andere Komponente ist das gebundene Anion mit Metallion. Aus der Peak-Fit-Analyse kann nun die durchschnittliche Koordinationszahl dieser Spezies bestimmt werden (Abb. 5-5).

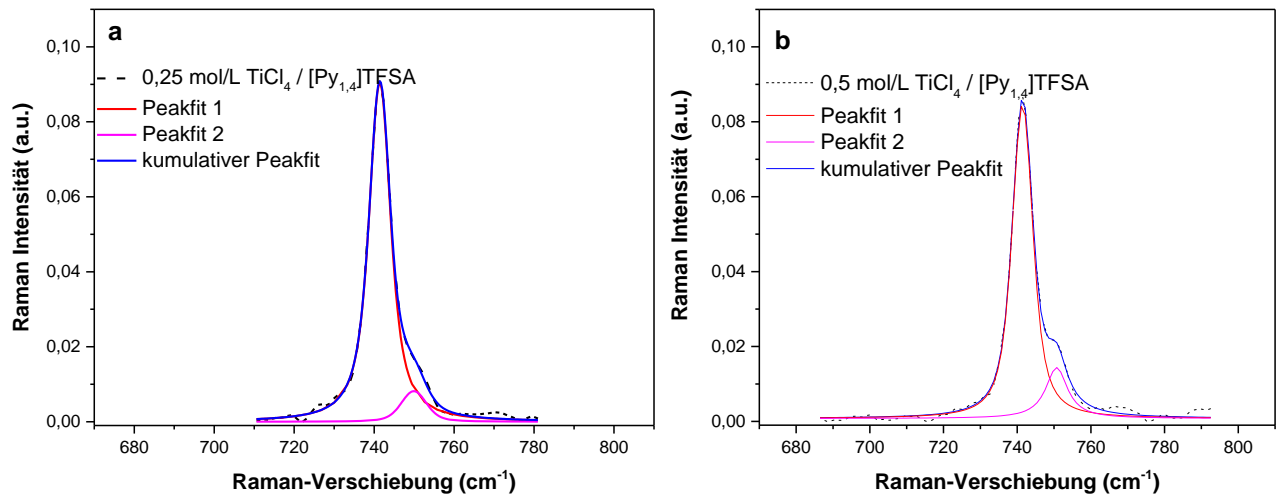


Abb. 5-5 Peakfit-Analyse der normalisierten Raman-Spektren von 0,25 mol/L (a) und 0,5 mol/L (b)  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .

Die Koordinationszahl wird mit folgender Formel<sup>[58][59]</sup> berechnet:

$$N = \frac{\frac{a_{Co}}{a_{Co}+a_{IL}}}{\frac{n_{TiCl_4}}{n_{TiCl_4}+n_{IL}}}$$

mit

$N$ : Koordinationszahl

$a_{Co}$ : Raman-Integralintensität des koordinierten  $\text{TiCl}_4$  mit dem Liganden

$a_{IL}$ : Raman-Integral-Intensität des freien Anions

$n_{TiCl_4}$ : molare Konzentration von  $TiCl_4$

$n_{IL}$ : molare Konzentration von  $[Py_{1,4}] TFSA$

Im Fall von 0,25 mol/L  $TiCl_4$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  ergibt sich für den Komplex eine Koordinationszahl von 1,1. Der Komplex könnte in der Form  $[TiCl_4(TFSA)]^-$  vorliegen. Während sich für 0,5 mol/L  $TiCl_4$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  eine Koordinationszahl von 1,45 ergibt, die auf ein mögliches Gemisch der Komplexe  $[TiCl_4(TFSA)]^-$  und  $[TiCl_4(TFSA)_2]^{2-}$  zurückzuführen ist.

Um die Bildung subvalenter Halogen-Metall-Cluster zu unterdrücken, wurden auch die kommerziell erhältlichen halogenfreien Titan-Verbindungen Titan(IV)-isopropoxid ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ) (Kapitel 5.1.2) und Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)bis(trifluormethylsulfonat) ( $Ti(C_5H_5)_2(TfO)_2$ ) (Kapitel 5.1.3) untersucht.

### 5.1.2. Titan(IV)-isopropoxid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

#### bis(trifluormethylsulfonyl)amid

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Untersuchungen zur Titanabscheidung aus 0,1 mol/L  $Ti(OC_3H_7)_4$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  vorgestellt. Eine höhere Konzentration als 0,1 mol/L  $Ti(OC_3H_7)_4$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  konnte nicht verwendet werden, da  $Ti(OC_3H_7)_4$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  schwer löslich ist. Eingewogene 0,2 mol/L  $Ti(OC_3H_7)_4$  waren in  $[Py_{1,4}]TFSA$  nicht mehr vollständig löslich. Die Sättigungskonzentration von  $Ti(OC_3H_7)_4$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  liegt also zwischen 0,1 mol/L und 0,2 mol/L. Die elektrochemisch abgeschiedenen Filme werden mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) hinsichtlich ihrer Topographie und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Das Grenzflächenverhalten wird mit der *in-situ* Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Komplexbildung im bulk mit der Raman-Spektroskopie näher untersucht.

### 5.1.2.1. Zyklovoltammetrie auf Gold

Die Zyklovoltammetrie (CV) wurde verwendet, um das elektrochemische Verhalten von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold bei Raumtemperatur zu untersuchen. Das Zyklovoltammogramm (Abb. 5-6) wurde zuerst in negativer Richtung vom Ruhepotential (OCP) ausgehend, zwischen den gewählten Umkehrpotentialen von -2,7 V und 0,5 V, mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Wie zu sehen ist, zeigt das Zyklovoltammogramm zwei Reduktionsprozesse C1 und C2 im Vorwärtsscan. Im Rückwärtsscan werden zwei kleinere Oxidationsprozesse A1 und A2 beobachtet. Ab etwa -2,5 V, an der kathodischen Grenze (C2) des elektrochemischen Fensters, setzt die irreversible Reduktion des organischen Kations ein. Der kleine Oxidationspeak A2 bei -1,9 V ist nur zu beobachten, wenn das kathodische Limit C2 erreicht wird, und korreliert daher mit der kathodischen Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit. Bei ca. -2,0 V (C1) kann die Reduktion von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  beobachtet werden. Der zweite Oxidationspeak A1 ist auf die teilweise Oxidation der reduzierten Ti-Spezies (C1) zurückzuführen.

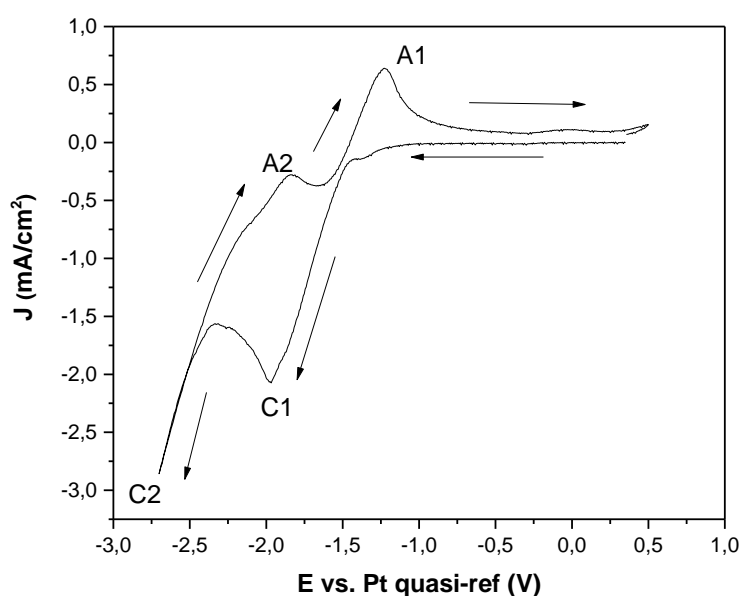


Abb. 5-6 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold, mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.1.2.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Gold

Die elektrochemisch abgeschiedenen Filme werden mit dem REM und EDX hinsichtlich ihrer Topographie und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Abb. 5-7 zeigt REM-Aufnahmen einer einstündigen gepulsten Abscheidung bei -2,0 V und -0,5 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s). Die Aufnahmen zeigen, dass die Abscheidung kein fest angeordneter und deckender Film ist, sondern eher eine poröse schwammartige Abscheidung. Die Abscheidung ist relativ dünn und ungleichmäßig verteilt über die gesamte Fläche.

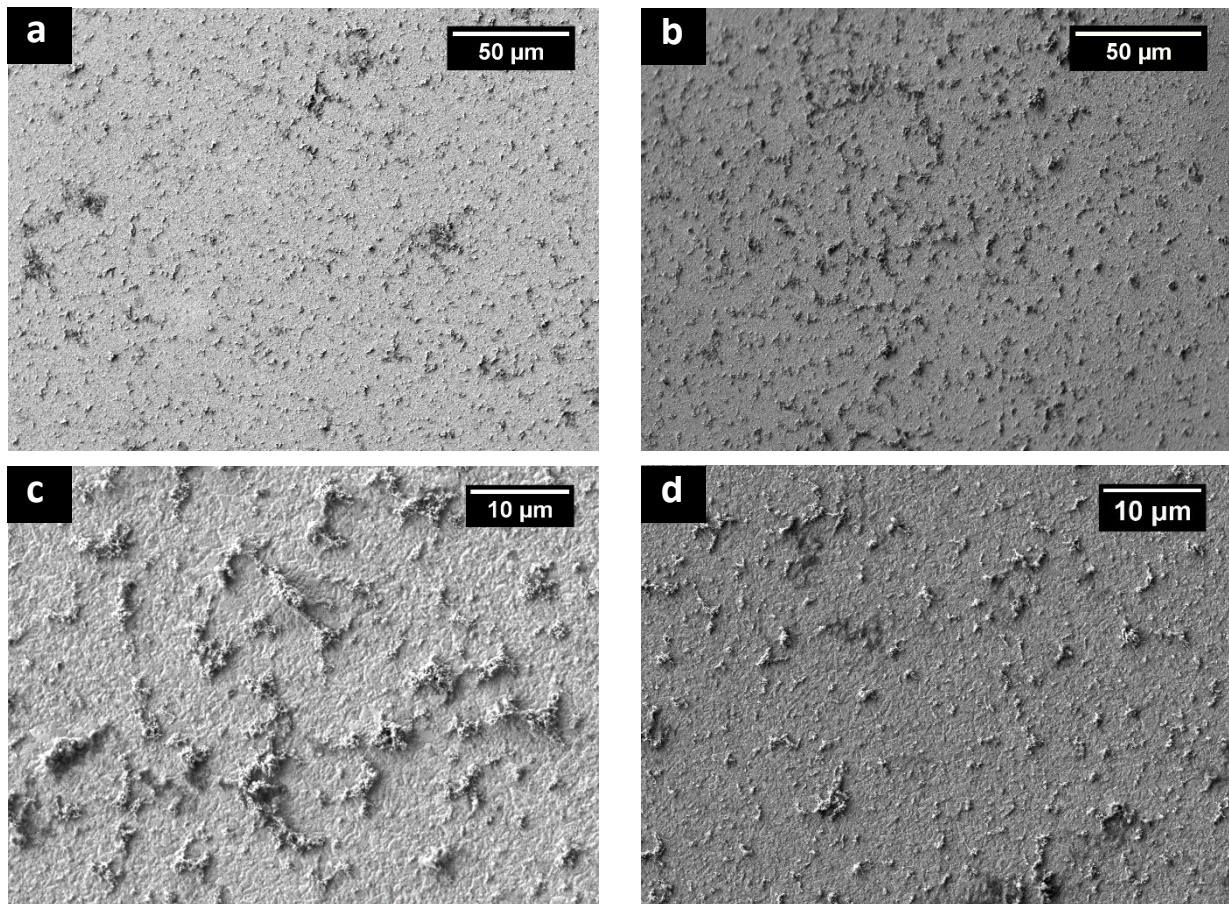


Abb. 5-7 REM-Aufnahmen der gepulsten Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold.  
Abscheidungsbedingung: bei -2,0 V und -0,5 V für je 0,5 s über eine Dauer von 1 Stunde bei Raumtemperatur.

Anhand der EDX-Messungen können Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Abscheidungen getroffen werden. Insbesondere können mit EDX Aussagen darüber gemacht werden, ob noch Reste der Ionischen Flüssigkeiten in den Filmen vorhanden sind. Die Abscheidung enthält laut EDX-Analyse (Tab. 5-2) neben Titan (32,5 Atom-%) noch größere Mengen Sauerstoff (60,5 Atom-%) und Gold vom verwendeten Substrat. Reste aus der Ionischen Flüssigkeit wie z. B. Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor wurden nicht gefunden. Der hohe Sauerstoffanteil spricht für die Bildung von Titandioxid.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-2 EDX-Ergebnisse der gepulsten Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer.

Element	O	Au	Ti
Gew.-%	24,8	35,5	39,8
Atom-%	60,5	7,0	32,5

Da auf Gold keine zufriedenstellende Abscheidung möglich war, wurde im nächsten Schritt Kupfer als Substrat verwendet.

### 5.1.2.3. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Abb. 5-8 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm des elektrochemischen Verhaltens von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer bei Raumtemperatur. Das Zyklovoltammogramm wurde zuerst in negativer Richtung vom Ruhepotential (OCP) ausgehend zwischen den gewählten Umkehrpotentialen von -2,0V und OCP mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Wie zu sehen ist, zeigt das Zyklovoltammogramm zwei Reduktionsprozesse (C1 und C2) im Vorwärtsscan. Im Rückwärtsscan des CVs wird ein kleiner Oxidationsprozess (A) beobachtet. Ab etwa -1,8 V, an der kathodischen Grenze (C2) des elektrochemischen Fensters, setzt die irreversible Reduktion des organischen Kations ein. Bei -1,7 V (C1) kann die Reduktion von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  beobachtet werden. Der kleine Oxidationspeak A bei -1,3 V ist auf die teilweise Oxidation der reduzierten Ti-Spezies (C1) zurückzuführen.

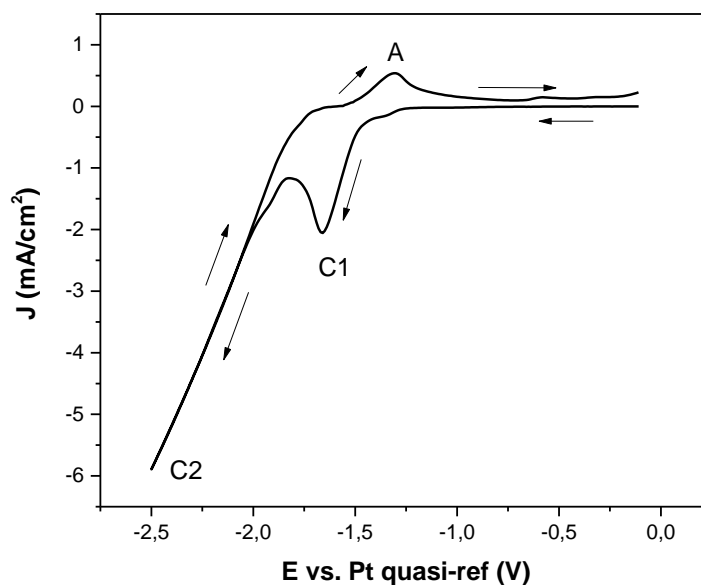


Abb. 5-8 Zyklovoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer, mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.1.2.4. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-9 zeigen eine vierstündige gepulste Abscheidung bei -1,7 V und -1,5 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s). Die Aufnahmen zeigen, dass die Abscheidung keinen deckenden Film, sondern eher eine poröse schwammartige Struktur bildet. Die Abscheidung ist relativ dünn und ungleichmäßig verteilt über die gesamte Fläche.



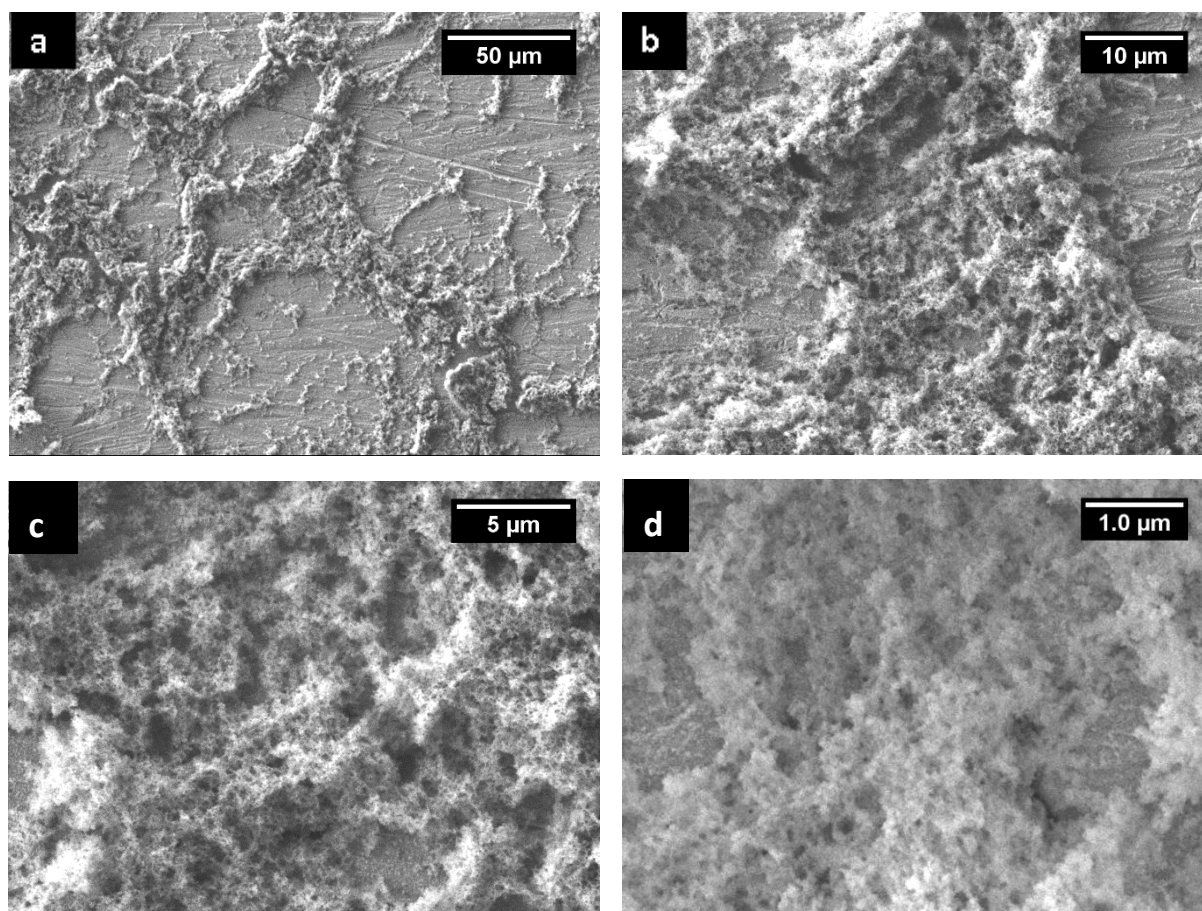


Abb. 5-9 REM-Aufnahmen der gepulsten Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer  
Abscheidungsbedingung: bei -1,7 V und -1,5 V je 0,5 s über eine Dauer von 4 Stunden bei  
Raumtemperatur.

Laut EDX-Analyse (Tab. 5-3) wird neben Titan und Sauerstoff noch Kupfer vom verwendeten Substrat gemessen. Im Vergleich zu den Abscheideversuchen auf Gold wird auf Kupfer ein besseres Ergebnis erzielt. Es kann wesentlich mehr abgeschieden werden. Die poröse schwammartige Abscheidung besteht im Wesentlichen aus Titandioxid. Durch die stark poröse Struktur mit großer Oberfläche reichen schon geringste Mengen Sauerstoff, um die Abscheidung vollständig zu oxidieren.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-3 EDX-Ergebnisse der gepulsten Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer

Element	O	Ti	Cu
Gew.-%	26,6	26,9	46,5
Atom-%	56,2	19,0	24,8

Sowohl auf Gold als auf Kupfer sind größere Mengen an Sauerstoff in den Abscheidungen zu finden. Bisher ist nicht klar, ob direkt  $\text{TiO}_2$  während der Abscheidung entsteht oder ob metallisches Titan abgeschieden wird, das durch Spuren von  $\text{O}_2$  in der Handschuhbox ( $< 5\text{ ppm O}_2$ ) oxidiert wird oder sich während der Abscheidung mit dem Sauerstoff aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  direkt  $\text{TiO}_2$  bildet.

In weiteren Untersuchungen ist noch zu klären, ob eine dickere Titanabscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  nicht gelungen ist, weil das  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  aus der Grenzflächenschicht verdrängt wird, und ob es zur Bildung von Komplexen zwischen den Anionen der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  kommt. Eine mögliche Komplexbildung in der Flüssigkeit wird mit Raman-Spektroskopie (Kapitel 5.1.2.5) untersucht. Für die Grenzflächenuntersuchungen (Kapitel 5.1.2.6) wird das Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet.

### 5.1.2.5. Raman-Spektroskopie

Um den Einfluss von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf die Wechselwirkung/Solvatation von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zu untersuchen, wurden Raman-Schwingungsspektren im Bereich zwischen  $200$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Neben der reinen Ionischen Flüssigkeit wurde auch  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  gemessen (Abb. 5-10).

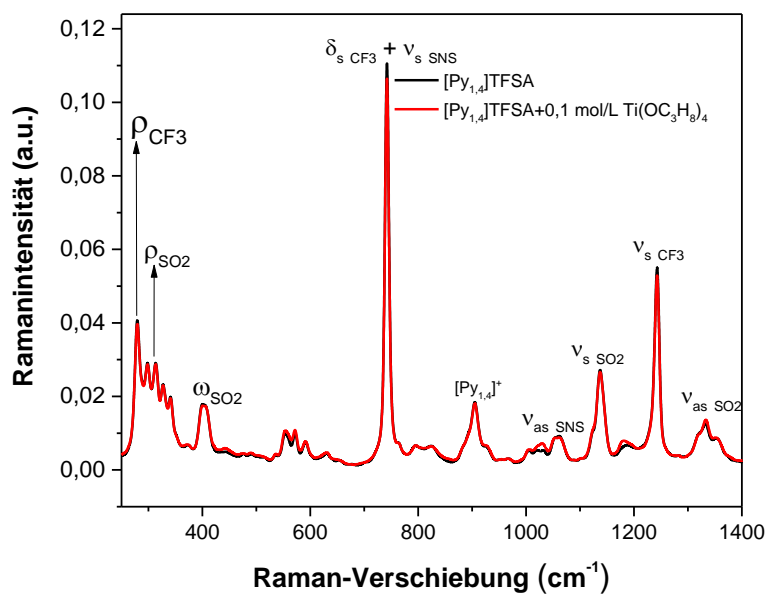


Abb. 5-10 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve) und von  $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (rote Kurve)

Die Zuordnung der Peaks, die mit dem TFSA-Anion und dem  $[\text{Py}_{1,4}]$ -Kation in Zusammenhang stehen, ist in Tab. 5-4 gezeigt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-4 Raman-Verschiebungen der reinen Ionischen Flüssigkeit und bei drei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . <sup>[52,53]</sup>

Raman-Verschiebung ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symbol	Funktionelle Gruppe
279	$\rho_{\text{CF}_3}$	$\text{CF}_3$ - Deformationsschwingung
313	$\rho_{\text{SO}_2}$	$\text{SO}_2$ - Deformationsschwingung
400	$\omega_{\text{SO}_2}$	$\text{SO}_2$ - Deformationsschwingung
741	$\delta_{\text{S CF}_3}$	$\text{CF}_3$ - Deformationsschwingung
741	$\nu_{\text{S SNS}}$	SNS-Streckschwingung
905		Deformationsschwingung des $[\text{Py}_{1,4}]^+$
1063	$\nu_{\text{as SNS}}$	SNS-Streckschwingung
1137	$\nu_{\text{S SO}_2}$	$\text{SO}_2$ -Streckschwingung
1243	$\nu_{\text{S CF}_3}$	$\text{CF}_3$ -Streckschwingung
1333	$\nu_{\text{as SO}_2}$	$\text{SO}_2$ -Streckschwingung

Anhand der Übersichtsspektren (Abb. 5-10) der reinen Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  sind keine wesentlichen Unterschiede zu beobachten. Nach Zugabe von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  tritt im Vergleich zur reinen Ionischen Flüssigkeit nur eine sehr geringe Intensitätsabnahme des Peaks bei  $740 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abb. 5-11). Die Bildung einer neuen Schulter, die auf die Bildung eines Komplexes zwischen  $\text{TFSA}^-$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zurückzuführen wäre, ist dagegen nicht zu beobachten. Da  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  und  $\text{TFSA}^-$  keine Komplexe bilden, sollte eine Abscheidung eher möglich sein.

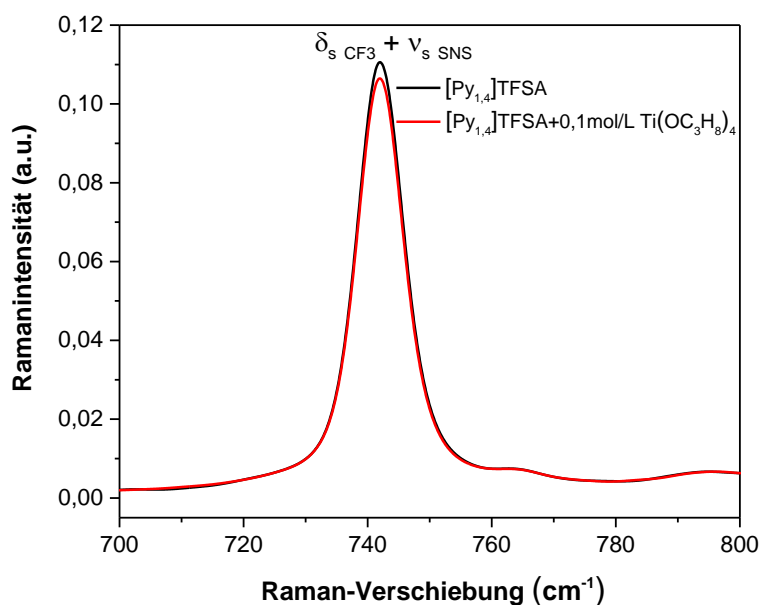


Abb. 5-11 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve) und von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (rote Kurve)

### 5.1.2.6. Grenzflächenuntersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)

*In situ* Oberflächenuntersuchungen (Abb. 5-12) mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) zeigen, dass die Zugabe von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zu der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  die Grenzflächenschicht kaum verändert. Eine starke innere Schicht mit weniger ausgeprägten Folgeschichten in der Übergangszone bestimmt das Bild. Die innerste Schicht wird mit zunehmender negativer Polarisierung zwar dünner, verschwindet aber nicht ganz. Dadurch wird die Elektrodenoberfläche blockiert und erschwert die Reduktion von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zu elementarem Titan.

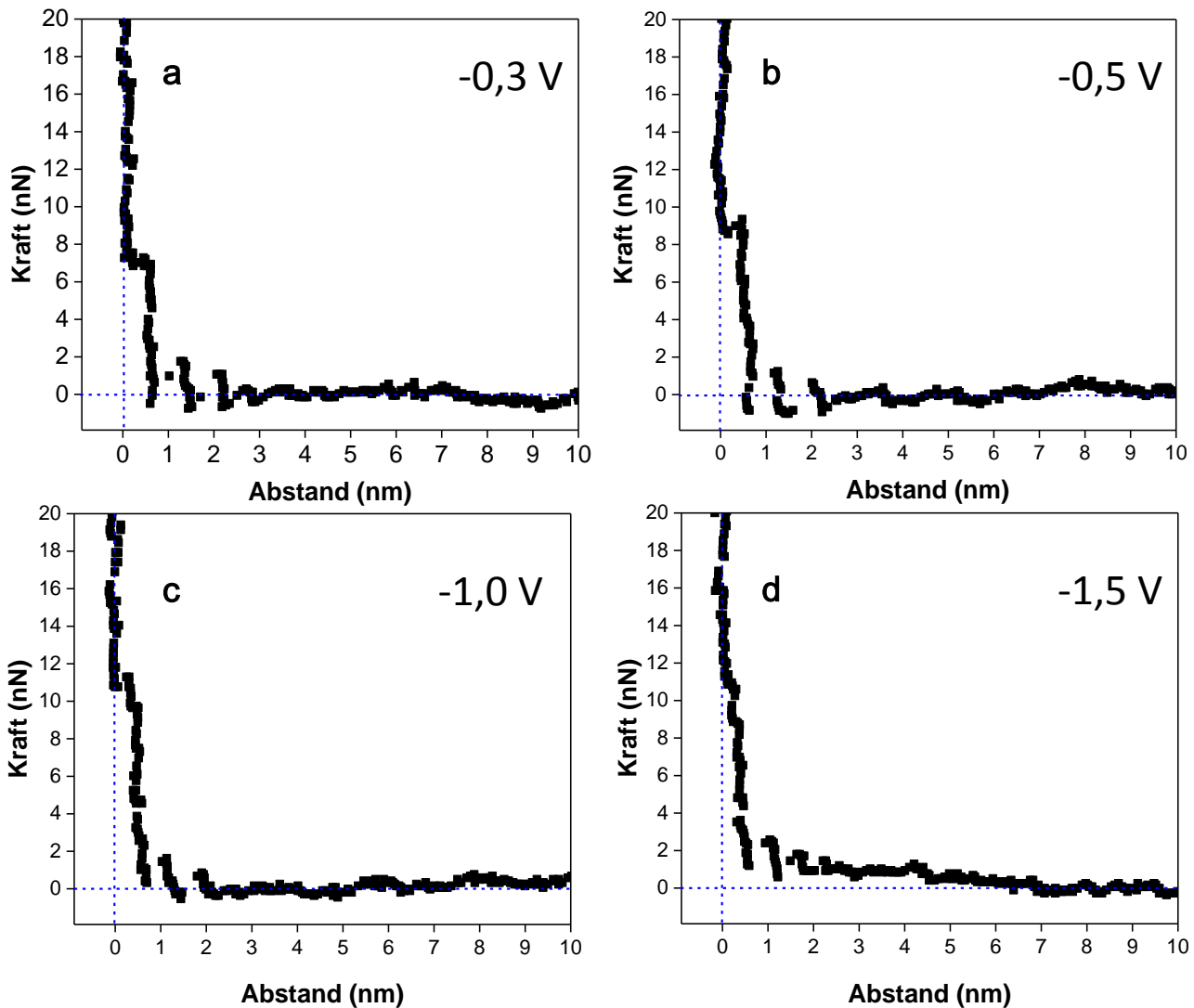


Abb. 5-12 Kraft-Abstandskurven an der Grenzfläche  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold (111) bei OCP (-0,3 V) (a), -0,5 V (b), -1,0 V (c) und -1,5 V (d).

Nach den AFM-Messungen wurden überraschenderweise weiße Abscheidungen auf den Silizium-Cantilevern beobachtet. Die REM- und EDX-Untersuchungen des AFM-Cantilevers zeigen Ti-Abscheidungen (Abb. 5-13) und lassen vermuten, dass die Abscheidung von Titan auf Silizium gelingen könnte. Auf den REM-Aufnahmen sind neben kristallinen würfelförmigen Partikeln auch flockige amorphe Strukturen auf dem AFM-Cantilever zu sehen (Abb. 5-13a). Auf der Spitze des Cantilevers finden sich auch einige prismatische Strukturen (Abb. 5-14b).

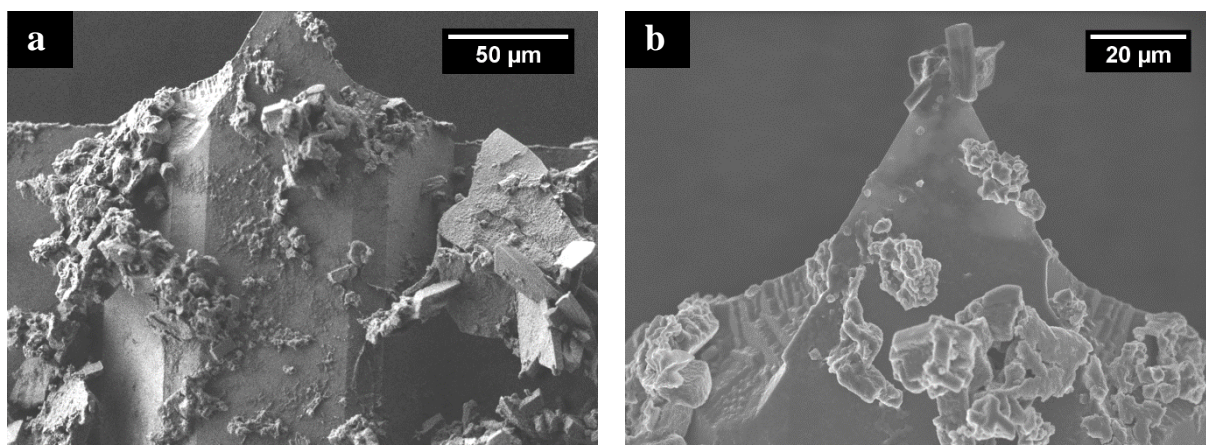


Abb. 5-13 REM-Aufnahmen eines AFM-Cantilevers nach einer AFM-Messung an  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf  $\text{Au}(111)$ .

Die EDX-Untersuchungen in Tab. 5-5 zeigen neben größeren Mengen Titan und Sauerstoff noch geringe Mengen an Kohlenstoff, Fluor und Schwefel, die auf Reste der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen sind. Das Silizium stammt vom Cantilever selbst. Das Mengenverhältnis von Titan zu Sauerstoff entspricht nicht der Zusammensetzung von  $\text{TiO}_2$ . Die Menge an Sauerstoff ist zu gering für eine vollständig oxidierte Titanabscheidung. Folglich ist es möglich, dass auch elementares Titan abgeschieden wurde.

Tab. 5-5 EDX-Ergebnisse der Abscheidung auf dem AFM-Cantilevers nach einer AFM-Messung von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf  $\text{Au}(111)$ .

Element	C	O	F	Si	S	Ti
<b>Gew.-%</b>	1,9	9,3	2,8	2,5	7,3	76,2
<b>Atom-%</b>	5,8	20,7	5,3	3,2	8,1	57,0

Da in den AFM-Versuchen Titan auf den Silizium-Cantilevern gefunden wurde, könnten auch andere Silizium-Substrate für die Abscheidung von Titan in Frage kommen. Im nächsten Abschnitt werden Abscheideversuche auf Si-Wafern und elektrochemisch abgeschiedenem Silizium vorgestellt.

### 5.1.2.7. Abscheidung auf Si-Wafer

Die Silizium-Wafer werden zuerst für 30 Min. in Aceton im Ultraschallbad gereinigt, um die Polymerschicht (Schutzschicht) von den Silizium-Wafern zu entfernen. Anschließend werden die Silizium-Wafer für 5 Min. in konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getaucht, um die Oberfläche der Silizium-Wafer zu oxidieren. Dann werden die Wafer für jeweils 5 Min. in 1%ige HF- und 40%ige  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösungen getaucht, um die Oxidschicht wieder zu entfernen und die Oberfläche zu hydrieren. Nach der Vorbehandlung werden die Silizium-Wafer als Arbeitselektroden für die Titanabscheidung eingesetzt. Wegen des hohen Widerstandes von Silizium, bildet sich eine Abscheidung nur sehr langsam. Abb. 5-14 zeigt eine Abscheidung bei -2,3 V über eine Dauer von 24 Stunden. Es bildet sich kein Film, sondern tetraedrische Partikel die mehr oder weniger gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt sind.

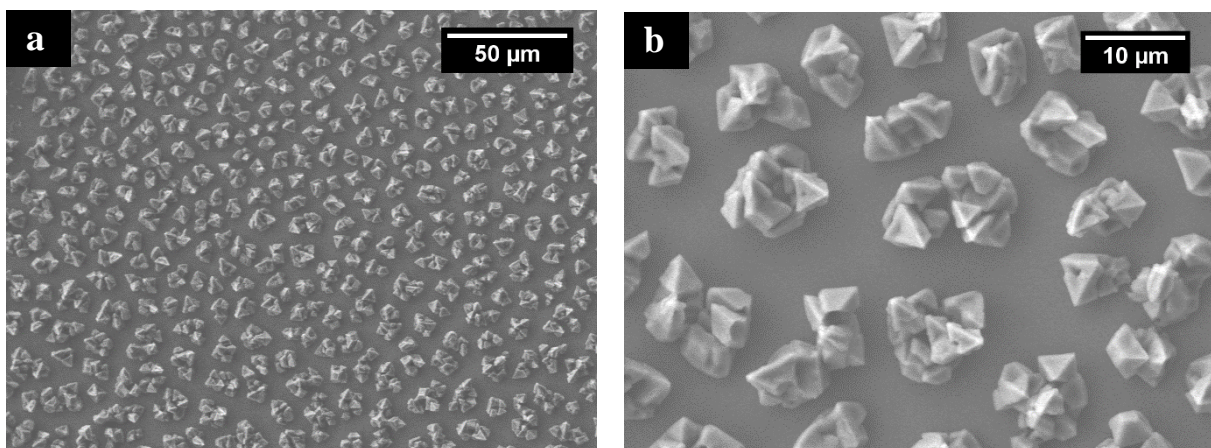


Abb. 5-14 REM-Aufnahmen der Titanabscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf einem Silizium-Wafer. Abscheidungsbedingung: bei -2,3 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Die EDX-Untersuchungen der Abscheidung zeigen neben Titan und Sauerstoff noch Silizium vom Substrat und Reste der Ionischen Flüssigkeit (Tab. 5-6). In erster Linie hat sich Titandioxid gebildet.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-6 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf einem Silizium-Wafer.

Element	C	N	O	F	Si	S	Ti
Gew,-%	5,7	1,8	36,2	9,2	3,3	2,8	41,1
Atom-%	10,8	2,9	51,3	10,9	2,7	2,0	19,4

Da der elektrische Widerstand von den Silizium-Wafern sehr hoch ist, wird für die nächsten Versuche elektrochemisch abgeschiedenes Silizium als Arbeitselektrode verwendet. Dazu wird Silizium auf Kupfer bzw. Gold elektrochemisch abgeschieden.

### 5.1.2.8. Abscheidung auf elektrochemisch abgeschiedenem Silizium

Silizium lässt sich elektrochemisch aus Ionischen Flüssigkeiten sowohl bei  $100^\circ\text{C}^{[60]}$  als auch bei Raumtemperatur<sup>[60,61]</sup> auf Gold und Kupfer abscheiden. Im Vergleich zu Si-Wafern, sind elektrochemisch abgeschiedene Siliziumfilme dünner. Auch die Leitfähigkeit von elektrochemisch abgeschiedenem Silizium ist besser.

#### Gold als Arbeitselektrode

Abb. 5-15 zeigt schematisch die Vorgehensweise. Zuerst wird Silizium elektrochemisch auf Gold abgeschieden und dann für die Abscheidung von Titan verwendet. Das Silizium wurde aus 0,5 mol/L  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold durch eine einstündige gepulste Abscheidung bei -2,7 V und -0,6 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s) erhalten. Im Anschluss wird die Silizium-Abscheidung unter Schutzgas (Argon) in der Handschuhbox mindestens dreimal mit reiner  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  gewaschen, um nicht umgesetztes  $\text{SiCl}_4$  zu entfernen. Direkt im Anschluss wird die Abscheidung als Arbeitselektrode für die Abscheideversuche von Titan verwendet.



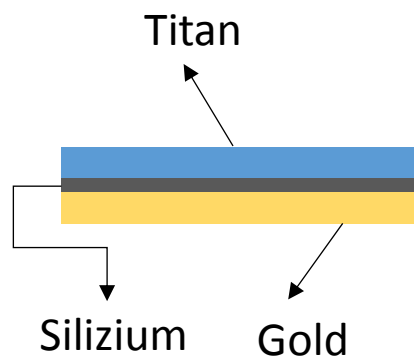


Abb. 5-15 Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung: 1.) Abscheidung von Silizium auf Gold 2.) Abscheidung von Titan

Um das Abscheidopotential von Titan aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Silizium auf Gold zu bestimmen, wurde ein Zyklovoltammogramm aufgenommen. Das Zyklovoltammogramm wurde zuerst in negativer Richtung vom OCP ausgehend, zwischen den gewählten Umkehrpotentialen von -3,2 V und -0,5 V, mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Bei -1,9 V ist ein deutlicher Reduktionspeak (C1) und bei -2,7 V ein breiter Peak (C2) zu beobachten. Bei -3,2 V (C3) beginnt die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit.

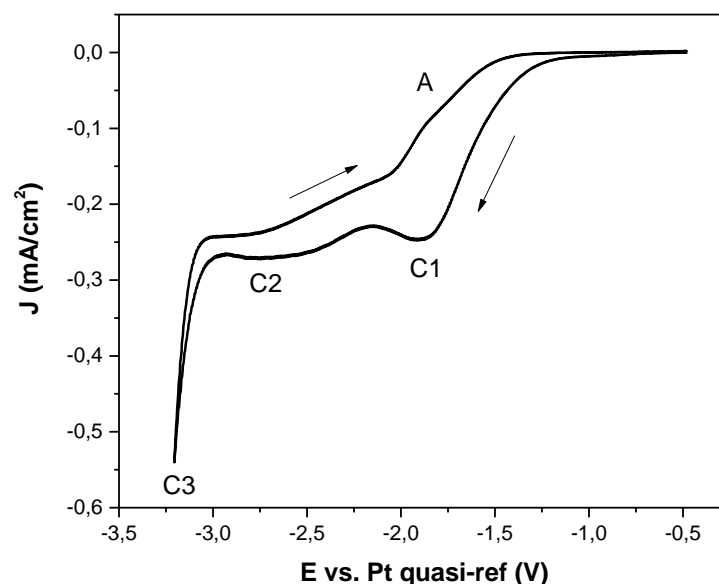


Abb. 5-16 Zyklovoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Au. Scanrate 10 mV/s

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-17 zeigen eine 24 stündige potentiostatische Abscheidung bei Raumtemperatur und -2,2 V. Die Abscheidung ist durch den Trocknungsprozess aufgeplatzt und besteht aus mehreren Schichten. Auf einer kompakten Schicht finden sich Nanopartikel in einer Größenordnung von 25 bis 80 nm (Abb. 5-17d). Die Haftung der Abscheidung ist nicht optimal und könnte Probleme bei der Abscheidung des Titans verursachen.

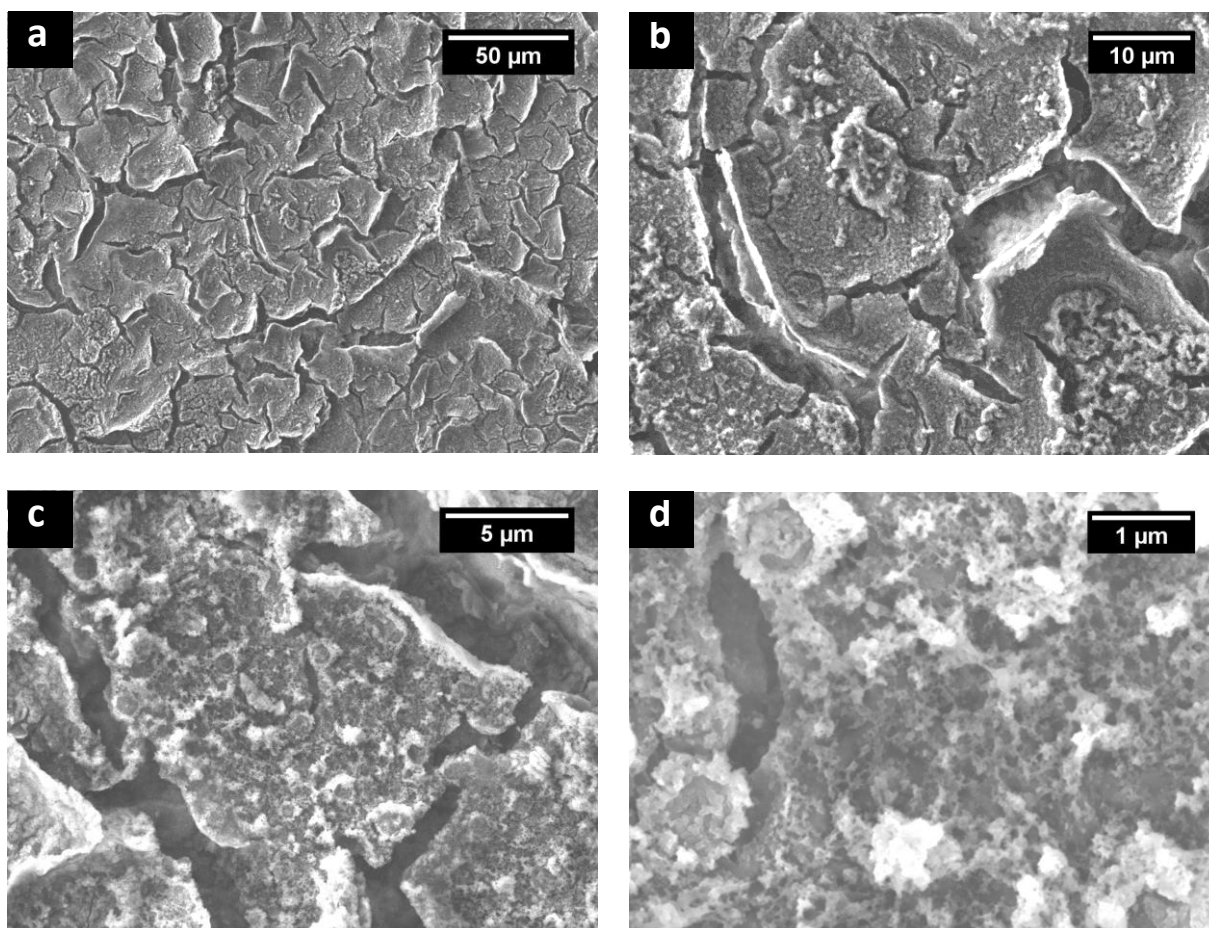


Abb. 5-17 REM-Aufnahmen der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Au. Abscheidungsbedingung: -2,2 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Die EDX-Untersuchungen (Tab. 5-7) zeigen neben geringen Mengen Titan, viel Sauerstoff und elektrochemisch abgeschiedenes Silizium auch geringe Mengen an Kohlenstoff, Fluor und Schwefel, die auf Reste der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen sind. Das Chlor stammt aus dem  $\text{SiCl}_4$ , welches zur elektrochemischen Abscheidung des Siliziums eingesetzt wurde.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-7 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Au

Element	C	O	F	Si	Au	Cl	Ti
<b>Gew,-%</b>	7,3	27,0	1,9	37,2	19,9	2,3	4,4
<b>Atom-%</b>	15,4	42,4	2,5	33,3	2,5	1,6	2,3

Die Abscheidung von Silizium ist zu ungleichmäßig verteilt und porös, um eine gute Basis für die Abscheidung von Titan zu liefern. An einigen Stellen ist die Abscheidung des Siliziums schon zu dick. Auch die Haftung der Abscheidung ist nicht optimal und könnte Probleme bei der Abscheidung des Titans verursachen und ursächlich für die nur geringen Mengen an abgeschiedenem Titan sein. Vorangegangene Experimente haben gezeigt, dass Kupfer oftmals die bessere Arbeitselektrode ist.

### Kupfer als Arbeitselektrode

Um eine gleichmäßigere elektrochemisch abgeschiedene Siliziumschicht zu bekommen, wurde zu Kupfer als Arbeitselektrode gewechselt. Zuerst wird Silizium elektrochemisch aus 0,5 mol/L  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer abgeschieden und dann für die Abscheidung von Titan verwendet (Abb. 5-18). Das Silizium wurde auf Kupfer durch eine einstündige gepulste Abscheidung bei -3,3 V und -0,6 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s) erhalten. Im Anschluss wird die Silizium-Abscheidung unter Schutzgas (Argon) in der Handschuhbox mindestens dreimal mit reiner  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  gewaschen, um nicht umgesetztes  $\text{SiCl}_4$  zu entfernen. Direkt im Anschluss wird die Abscheidung als Arbeitselektrode für die Abscheideversuche von Titan verwendet.

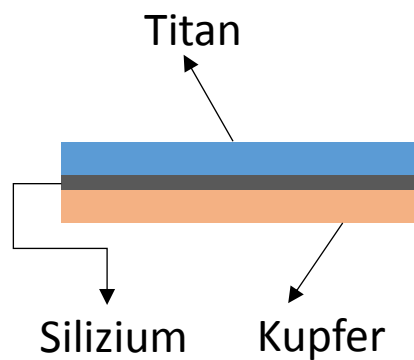


Abb. 5-18 Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung: 1.) Abscheidung von Silizium auf Kupfer  
2.) Abscheidung von Titan

Um das Abscheidopotential von Titan aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Silizium auf Kupfer zu bestimmen, wurde ein Zyklovoltammogramm (CV) (Abb. 5-19) aufgenommen. Das Zyklovoltammogramm wurde zuerst in negativer Richtung ausgehend vom OCP, zwischen den gewählten Umkehrpotentialen von -2,9 V und -0,6 V, mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Bei -1,6 V (C1) und bei -2,2 V (C2) sind zwei Reduktionspeaks zu beobachten. Bei -2,9 V beginnt die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit.

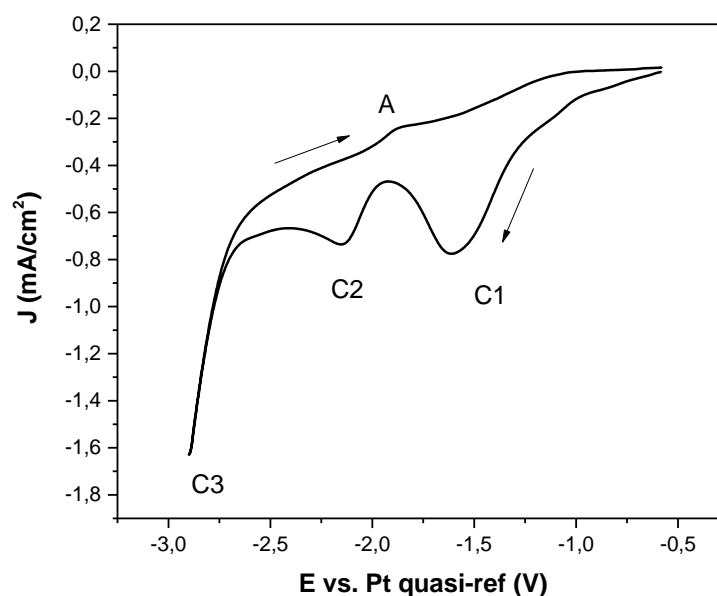


Abb. 5-19 Zyklovoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Kupfer. Scanrate 10 mV/s

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-20 zeigen eine vierstündige gepulste Abscheidung bei -2,4 V und -0,6 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s). Die Abscheidung von Silizium auf Kupfer ist wesentlich dünner als die vorangegangenen Filme auf Gold. Sie bedeckt nur teilweise das Kupfersubstrat und ihre Haftung auf dem Substrat ist nicht optimal.

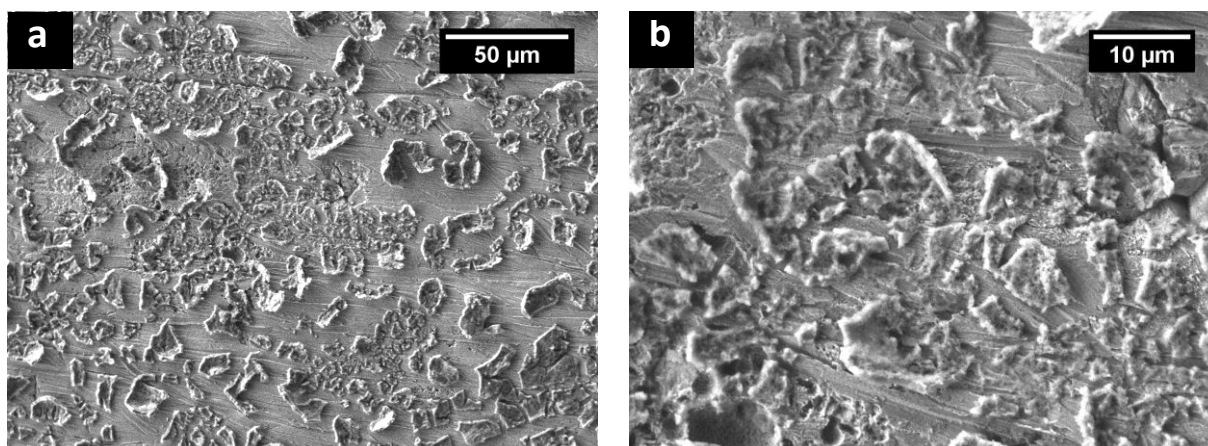


Abb. 5-20 REM-Aufnahmen der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Kupfer. Abscheidungsbedingung: bei -2,4 V und -0,6 V je 0,5 s über eine Dauer von 4 Stunden bei Raumtemperatur.

Die zugehörigen EDX-Untersuchungen (Tab. 5-8) zeigen neben sehr geringen Mengen Titan, viel Sauerstoff und elektrochemisch abgeschiedenem Silizium auch Kohlenstoff, Fluor, Stickstoff und Schwefel, die auf Reste der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen sind. Das Chlor stammt aus dem  $\text{SiCl}_4$ , welches zur elektrochemischen Abscheidung des Siliziums eingesetzt wurde.

Tab. 5-8 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Kupfer.

Element	C	N	O	F	Si	S	Cl	Ti	Cu
Gew.-%	10,4	3,8	23,2	8,3	14,8	4,1	1,5	1,2	32,7
Atom-%	20,4	6,3	34,0	10,2	12,4	3,0	1,0	0,6	12,1

Bei den bisherigen Untersuchungen zur Titanabscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  wurde in erster Linie Titandioxid gefunden. Bisher ist nicht klar, ob während der Abscheidung direkt  $\text{TiO}_2$  entsteht oder ob metallisches Titan abgeschieden wird, das durch Spuren von  $\text{O}_2$  in der Handschuhbox ( $< 5\text{ ppm O}_2$ ) oxidiert wird. Die Raman-Spektren zeigen keine neue Satellitenwelle, die auf die Bildung eines Komplexes zwischen  $\text{TFSA}^-$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zurückzuführen wäre. In den Kraft-Abstandskurven bestimmt eine starke innere Schicht mit weniger ausgeprägten Folgeschichten in der Übergangszone das Bild. Die innerste Schicht wird mit zunehmender negativer Polarisierung zwar dünner, verschwindet aber nicht ganz. Dadurch wird die Elektrodenoberfläche blockiert und erschwert die Reduktion von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zu elementarem Titan.

Um die direkte Oxidation des Titans schon während der Abscheidung zu unterbinden, wird im nächsten Schritt Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)bis(trifluormethylsulfonat) ( $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$ ) verwendet. Bei  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  ist der Sauerstoff weniger stark am Titan gebunden.

### 5.1.3. Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) bis(trifluormethansulfonat) in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Untersuchungen zur Titanabscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  vorgestellt. Eine höhere Konzentration als 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  konnte nicht verwendet werden, da  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TfO}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  schwer löslich ist. Eingewogene 0,2 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  waren in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  nicht mehr vollständig löslich. Die Sättigungskonzentration von  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  liegt also zwischen 0,1 mol/L und 0,2 mol/L. Die elektrochemisch abgeschiedenen Filme wurden mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM), der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht.

### 5.1.3.1. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Das elektrochemische Verhalten von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer bei Raumtemperatur wurde mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Das Zyklovoltammogramm (Abb. 5-21) wurde zuerst in negativer Richtung ausgehend vom OCP zu dem gewählten Umkehrpotential von -3,0 V und zurück zum OCP mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Der Reduktionspeak C1 bei -0,6 V und der Oxidationspeak A1 bei -0,2 V beschreiben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>. Die Reduktionspeaks C2 und C3 sind auf Reduktionsprozesse des Titans zurückzuführen.

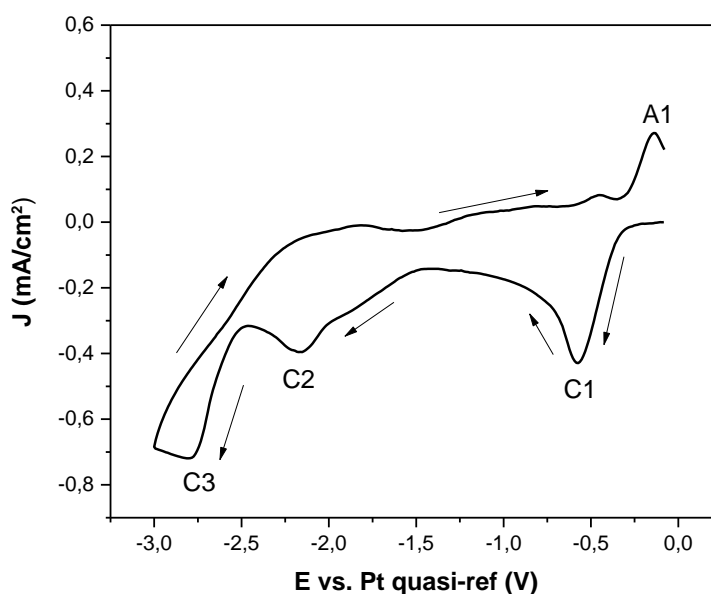


Abb. 5-21 Zyklovoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer, mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.1.3.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-22 zeigen eine dreistündige gepulste Abscheidung bei -2,7 V und -1,7 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s) bei Raumtemperatur. Es bildet sich ein dünner schwarzer Film, der nach der Reinigung beim Trocknungsprozess aufplatzt. Der Film besteht aus Nanopartikeln.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

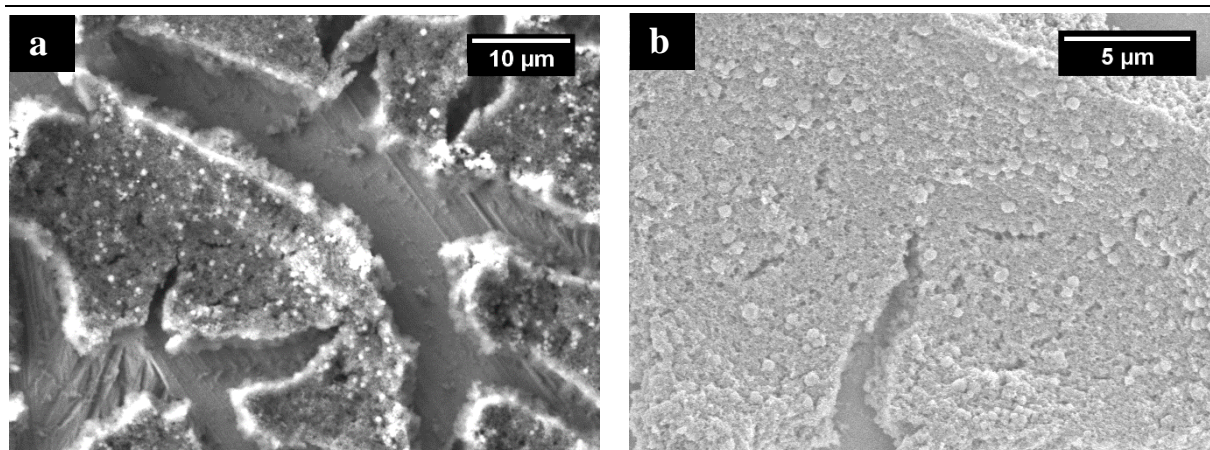


Abb. 5-22 REM-Aufnahmen der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei -2,7 V und -1,7 V je 0,5 s über eine Dauer von 3 Stunden bei Raumtemperatur.

Die Abscheidung enthält laut EDX-Analyse (Tab. 5-9) neben größeren Mengen Titan (36,6 Atom-%), Sauerstoff (27,8 Atom-%) und Kohlenstoff (25,4 Atom-%) noch geringe Mengen an Fluor, Schwefel und Kupfer, die auf Reste der Ionischen Flüssigkeit in der Abscheidung bzw. dem verwendeten Kupfersubstrat zurückzuführen sind. Das Mengenverhältnis von Titan zu Sauerstoff entspricht nicht der Zusammensetzung von  $\text{TiO}_2$ . Die Menge an Sauerstoff ist zu gering für eine vollständig oxidierte Titanabscheidung. Es ist also möglich, dass auch elementares Titan abgeschieden wurde.

Tab. 5-9 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer.

Element	C	O	F	Cu	S	Ti
<b>Gew.-%</b>	10,9	15,9	3,0	1,9	5,7	62,6
<b>Atom-%</b>	25,4	27,8	4,4	0,9	4,9	36,6

### 5.1.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Vorangegangene EDX-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abscheidung hohe Gehalte an Titan enthält. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) liefert Aussagen zu den



chemischen Bindungsverhältnissen in der Abscheidung. Aus der Peakverschiebung kann auf den Oxidationszustand eines Atoms oder einer Atomgruppe geschlossen werden.

Die Probe wird mit einem Graphit-Klebepad auf einem Probenhalter befestigt und in das Vakuum-System eingeschleust. Die schwarzen Punkte im XPS-Detailspektrum (Abb. 5-23) stellen dabei die tatsächlichen Messpunkte dar und werden von dem roten Ausgleichsgraph eingehüllt. Die roten Ausgleichsgraphen werden durch Einpassen von mehreren Kurven (dargestellt in grün, pink, blau und violett) in die zur Auswertung benötigten Einzelpeaks aufgelöst. Diese ergeben in der Summe die Intensität des gemessenen Signals und können den verschiedenen Oxidationsstufen des Titans zugeordnet werden (s. Tab. 5-10).

In der Abb. 5-23 sind die XPS-Detailspektren des Ti2p-Niveaus vor und nach dem Sputtern inklusive Peakfits und Zuordnung der Einzelkomponenten dargestellt. Die Zuordnung der Peaks erfolgte mit der NIST Standard Reference Database<sup>[62]</sup>. Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche der Titanabscheidung vollständig oxidiert ist. Neben TiO<sub>2</sub> (Bindungsenergie 465,3 eV und 459,8 eV; grüne Kurve), finden sich noch Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bindungsenergie 464,5 eV und 458,5 eV; blaue Kurve) und TiO (Bindungsenergie 462,5 eV und 456,3 eV; rosafarbene Kurve). Nach dem Sputtern der Probe findet sich zusätzlich noch elementares Titan (Bindungsenergie 461,5 eV und 455,5 eV; violette Kurve). Der Anteil elementaren Titans ist mit 2 % (Tab. 5-10) sehr gering. Es ist aber nicht auszuschließen, dass ursprünglich mehr elementares Titan in der Abscheidung vorhanden war, welches oxidiert wurde. Die Übersichtsspektren finden sich im Anhang.

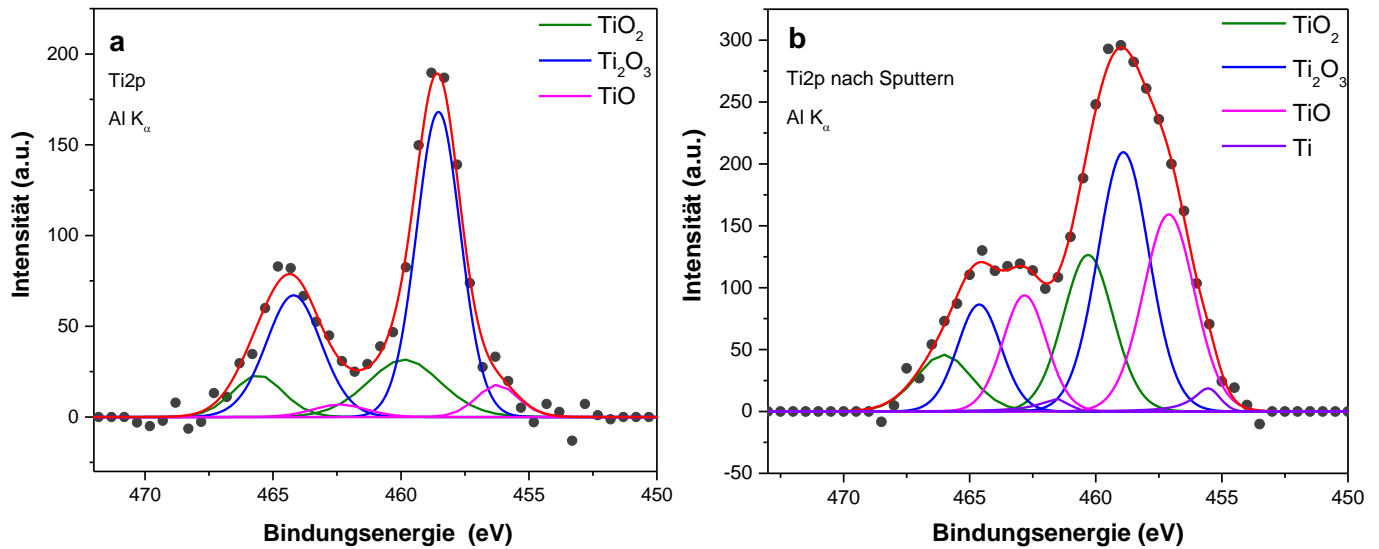


Abb. 5-23 XPS-Detailspektren des Ti2p-Orbitals vor (a) und nach 10 Min. Sputtern (b).

An der Oberfläche der Probe finden sich verschiedene oxidierte Titanspezies (Tab. 5-10). Vor dem Sputtern ist der Anteil von Ti(III) am höchsten, und es ist kein elementares Titan zu finden. Nach 10 Min. Sputtern mit Argon finden sich zu etwa gleichen Anteilen Ti(I), Ti(II) und Ti(III) in der Probe und etwa 2 % Ti(0).

Tab. 5-10 Prozentuale Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen des Titans vor und nach dem Sputtern der Probe.

	Ti(II)	Ti(III)	Ti(IV)	Ti(0)
<b>ohne Sputtern</b>	7%	71%	22%	0%
<b>10 Min. mit Argon gesputtert</b>	30%	38%	30%	2%

Die bisherigen Ergebnisse mit  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  sind vielversprechend. Um dickere und insbesondere kompaktere Schichten zu erhalten, werden im nächsten Schritt Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt. Bei höheren Temperaturen wird die Viskosität von Ionischen Flüssigkeiten stark gesenkt und dadurch die Leitfähigkeit erhöht.

### 5.1.4. Untersuchungen bei höheren Temperaturen

#### 5.1.4.1. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Um das Potential der Abscheidung von Titan aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer zu untersuchen, werden Zyklovoltammogramme bei unterschiedlichen Temperaturen (50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C und 100°C) aufgenommen (Abb. 5-24). Der Reduktionspeak C1 bei -0,6 V und der Oxidationspeak A bei -0,2 V beschreiben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe. Die Reduktionspeaks C2 und C3 sind auf Reduktionsprozesse des Titans zurückzuführen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Reduktionspeak C1 leicht zu negativeren Potentialen. Die Reduktionspeaks C1 und C2 des Titans verschieben sich mit der Temperatur leicht zu positiveren Potentialen. Bei C4 beginnt die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit. Je höher die Temperatur ist, desto früher beginnt die Zersetzung. Bei 80°C beginnt die Zersetzung schon unterhalb von -3 V. Die Stromdichten steigen mit zunehmender Temperatur.

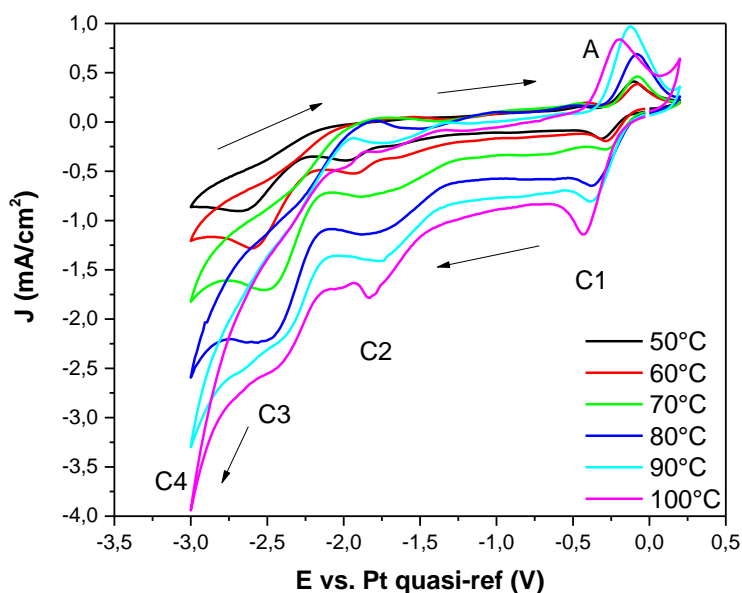


Abb. 5-24 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer. Scanrate 10 mV/s

### 5.1.4.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-25 zeigen eine potentiostatische Abscheidung bei -2,5 V und 60°C über eine Dauer von 72 h. Die Abscheidung besteht aus zwei unterschiedlichen Strukturen. Direkt auf dem Kupfer hat sich ein kompakter Film gebildet, der wahrscheinlich während des Trocknungsprozesses aufgeplatzt ist. Darauf sind Partikel gewachsen. Der Durchmesser dieser Kügelchen beträgt etwa 1,8 bis zu 5,2 µm.

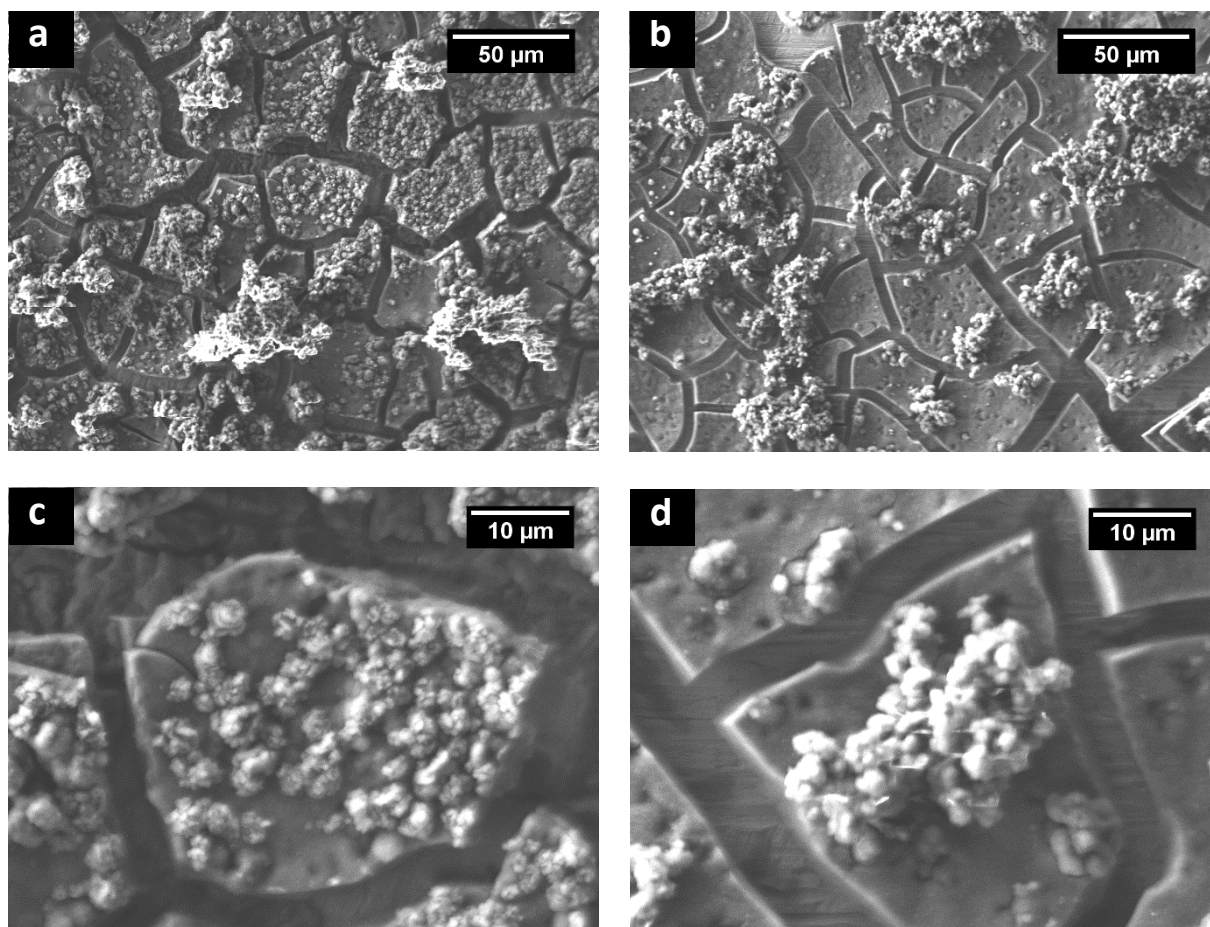


Abb. 5-25 REM-Aufnahme der Ti-Abscheidung 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei -2,5 V über eine Dauer von 3 Tagen bei 60°C.

Die EDX-Untersuchungen (Tab. 5-11) zeigen neben Titan und Sauerstoff noch größere Mengen an Kohlenstoff in der Abscheidung. Als Quelle für den hohen Kohlenstoffgehalt kommen die Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit sowie der Präkursor  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in Frage. Das Mengenverhältnis von Titan zu Sauerstoff entspricht nicht der Zusammensetzung von  $\text{TiO}_2$ .

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die Menge an Sauerstoff ist zu gering für eine vollständig oxidierte Titanabscheidung. Die geringen Mengen an Fluor, Schwefel und Kupfer sind auf Reste der Ionischen Flüssigkeit in der Abscheidung bzw. dem verwendeten Kupfersubstrat zurückzuführen.

Tab. 5-11 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer.

Element	C	O	F	S	Ti	Cu
<b>Gew.-%</b>	34,4	18,4	4,0	4,2	36,0	2,9
<b>Atom-%</b>	55,6	22,3	4,1	2,5	14,6	0,9

Im Vergleich zur Titanabscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  ist die Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  etwas dicker und kompakter. Durch die kompaktere Struktur sind die Abscheidungen nicht vollständig oxidiert. XPS (Kapitel 5.1.3.3) zeigte erstmals metallisches Titan in einer Abscheidung. Eine Erhöhung der Temperatur ergibt keine signifikante Erhöhung des Titangehaltes (Kapitel 5.1.4). Bei höheren Temperaturen wird mehr Kohlenstoff gefunden. Als Quelle für den hohen Kohlenstoffgehalt kommen die Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit sowie des Präkursors  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in Frage.

Additive werden eingesetzt, da sie einen positiven Effekt auf den Abscheidungsprozess und die Abscheidung selbst haben können. Im nächsten Kapitel soll untersucht werden, in wie weit Additive zu metallischen Titanabscheidungen führen können.

### 5.2. Untersuchungen zur Abscheidung von Titan-Gallium-Legierungen

2018 wurde publiziert <sup>[63]</sup>, dass Gallium einen Einfluss auf die Zink-Abscheidung hat. In vorherigen Untersuchungen war ein starker Effekt von  $\text{GaCl}_3$  als Additiv auf die  $\text{ZnCl}_2$  Reduktion beobachtet worden. Die Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  führte zur Abscheidung von Zn-Nanodrähten. Ohne  $\text{GaCl}_3$  bildeten sich dagegen sehr feine Nanopartikel mit einer Größe von

20 und 30 nm. AFM-Studien zeigten, dass sich die Solvationsstruktur von Gold(111)/Ionische Flüssigkeit in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  signifikant ändert, und die Chronoamperometrie zeigte Veränderungen im Keimbildungs-/Wachstumsprozess, was zur Bildung von Nanodrähten führte. Da  $\text{GaCl}_3$  die Eigenschaft hat, die Abscheidungsprozesse zu ändern, wird in den folgenden Kapiteln der Einfluss von  $\text{GaCl}_3$  auf die Abscheidung von Titan aus einer Lösung von  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  näher untersucht.

### 5.2.1. Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) bis(trifluormethansulfonat) in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat mit Gallium(III)-chlorid als Additiv

#### 5.2.1.1. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Um das Potential der Abscheidung von Titan aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  mit bzw. ohne 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer zu untersuchen, werden Zyklovoltammogramme bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb. 5-26). Der Reduktionspeak C1 bei -0,5 V und der Oxidationspeak A bei -0,2 V beschreiben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe. Die Reduktionspeaks C2 bei -2,2 V und C3 bei -2,8 V sind auf Reduktionsprozesse des Titans bzw. Galliums zurückzuführen. Bei -3,3 V (C4) beginnt die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit. Die Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  führt nicht zu weiteren Reduktionspeaks, sie führt aber zu einem Anstieg der Stromdichten der Reduktionspeaks. Im Folgenden werden Abscheideversuche bei C2 und C3 durchgeführt, um sie entweder der Reduktion von Titan bzw. der von Gallium zuordnen zu können.

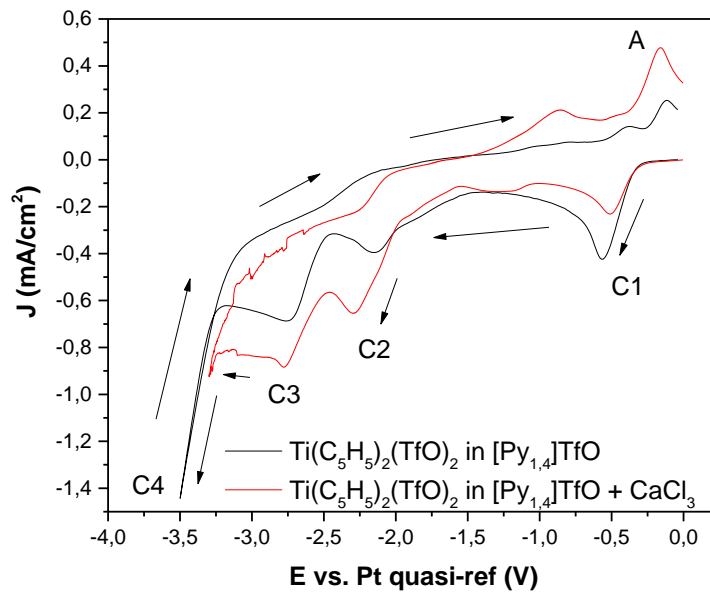


Abb. 5-26 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer ohne  $\text{GaCl}_3$  (schwarze Kurve) und mit 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  (rote Kurve), mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.2.1.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-27 zeigen eine 24 stündige potentiostatische Abscheidung bei -2,1 V (Peak C2) und Raumtemperatur. Die Abscheidung bedeckt nicht das ganze Substrat. Die Abscheidung besteht aus zwei unterschiedlichen Strukturen, eine längliche flockige Abscheidung, die laut EDX-Untersuchungen größtenteils aus Gallium besteht, und auch aus kugelförmigen bzw. würfelförmigen Partikeln, die einen höheren Titangehalt aufweisen. Die länglichen Strukturen haben eine durchschnittliche Länge von 3-5  $\mu\text{m}$ , der Durchmesser der Kügelchen bzw. Würfel beträgt in etwa 1,4 bis 2,7  $\mu\text{m}$ .



## 5. Ergebnisse und Diskussion

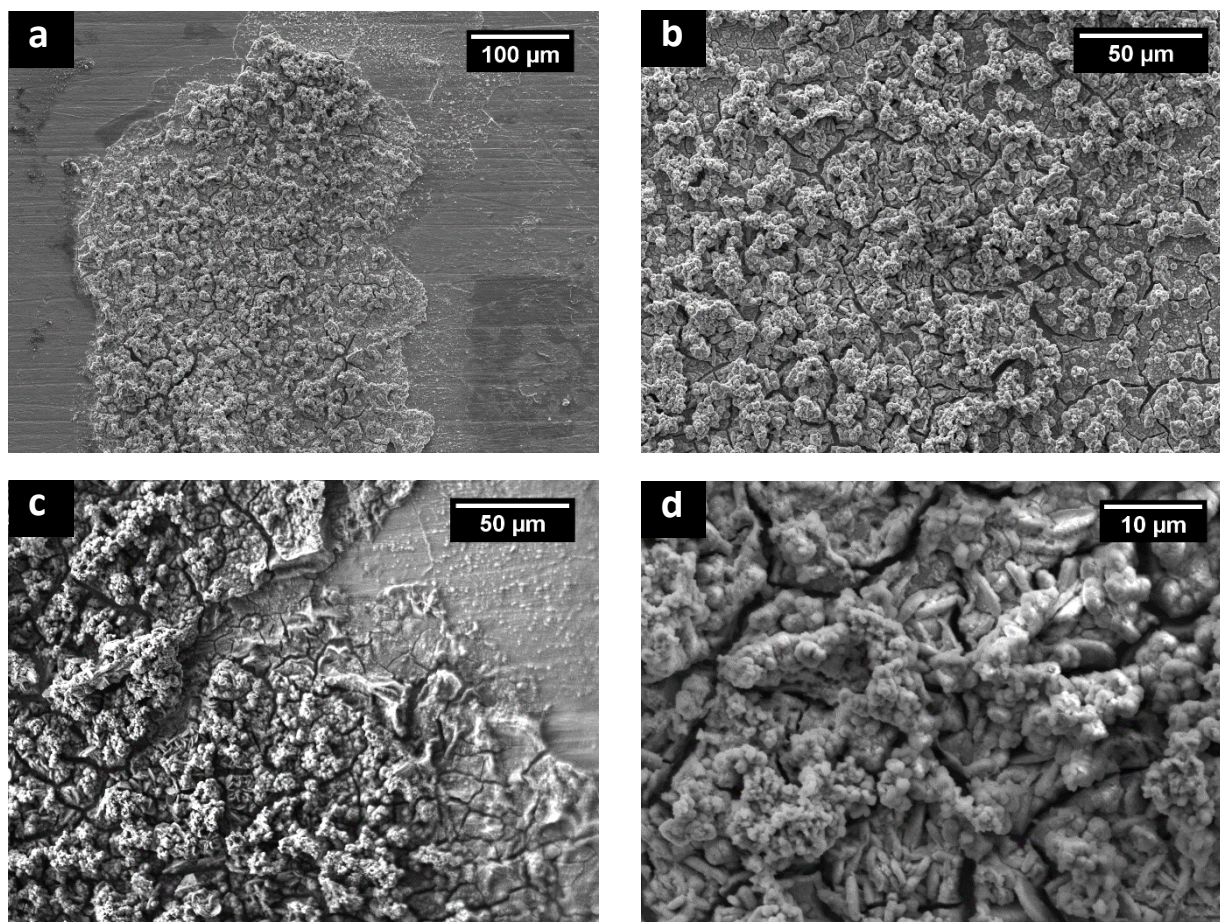


Abb. 5-27 REM-Aufnahmen der Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei -2,1 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Die EDX-Untersuchungen (Tab. 5-12) der Abscheidung zeigen neben größeren Mengen Gallium (49,4 Atom-%) und Sauerstoff nur sehr geringe Mengen Titan (2,3 Atom-%) und auch geringe Mengen an Kohlenstoff, Fluor, Schwefel, Chlor und Kupfer, die auf Reste der Ionischen Flüssigkeit, der Präkusoren und des verwendeten Substrats Kupfer zurückzuführen sind.

Tab. 5-12 EDX-Ergebnisse der Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Element	C	O	F	Ga	S	Cl	Ti	Cu
<b>Gew.-%</b>	2,0	8,5	1,8	73,4	2,3	1,0	2,3	8,7
<b>Atom-%</b>	7,8	25,0	4,5	49,4	3,4	1,3	2,3	6,4



## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-28 zeigen eine 24 stündige potentiostatische Abscheidung bei Raumtemperatur und -2,8 V (Peak C3). Die Abscheidung bei -2,8 V ist dicker als die Abscheidung bei -2,1 V (Abb. 5-28). Die Abscheidung ist aus Kügelchen bzw. kleinen Würfeln aufgebaut. Darunter lassen sich vereinzelt längliche flockige Strukturen erkennen (Abb. 5-28c). Der Durchmesser der Kügelchen wird im REM zu 380 nm bis 500 nm bestimmt.

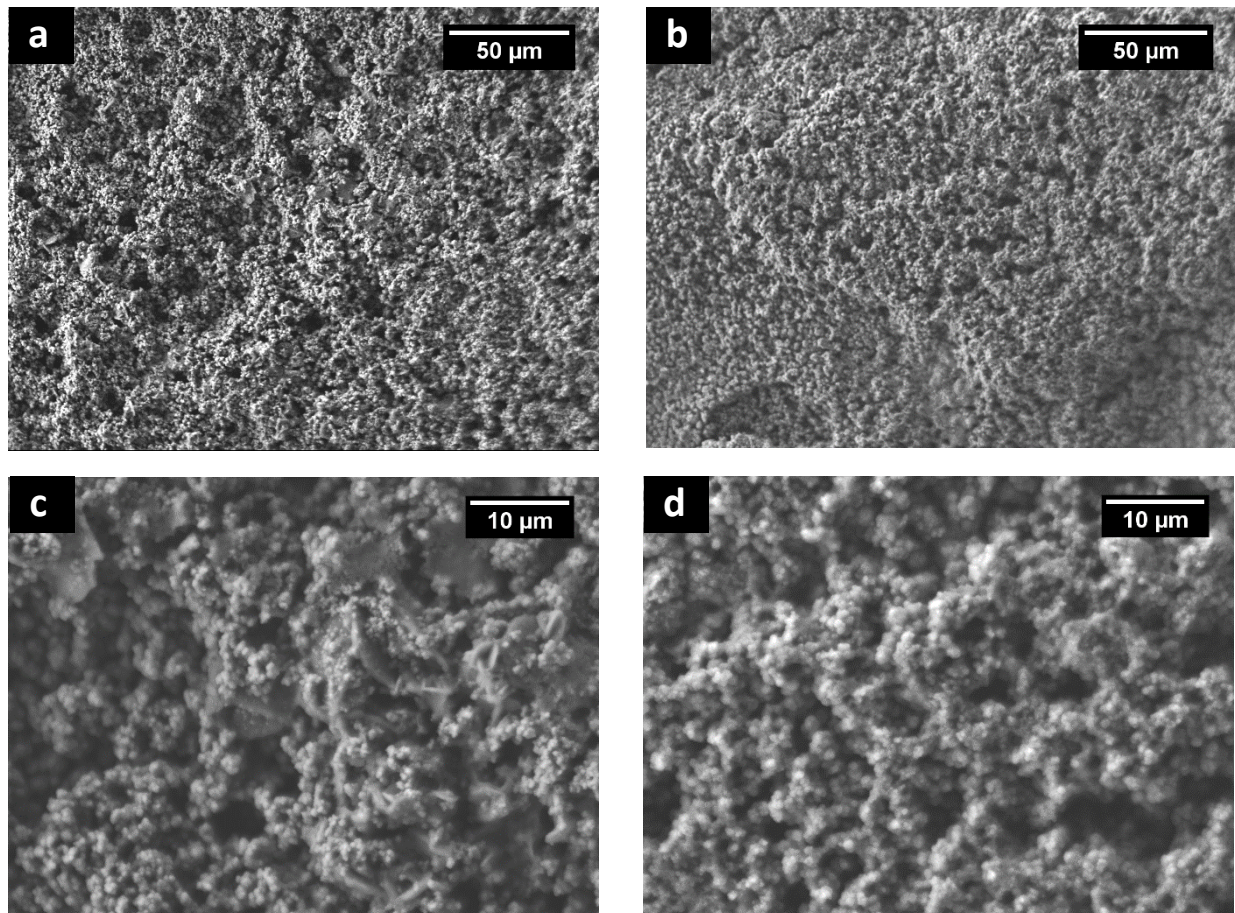


Abb. 5-28 REM-Aufnahmen der Ti-Ga Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei -2,8 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Die EDX-Untersuchungen (Tab. 5-13) der Abscheidung zeigen neben größeren Mengen Gallium (27,5 Atom-%) und Titan (23,9 Atom-%) geringe Mengen Sauerstoff, Kohlenstoff, Fluor, Schwefel, Chlor und Kupfer, die auf Reste der Ionischen Flüssigkeit, der Präkusoren und des verwendeten Substrats Kupfer zurückzuführen sind.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-13 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Element	C	O	F	Ga	S	Cl	Ti	Cu
<b>Gew.-%</b>	2,2	7,8	0,6	44,0	6,7	1,0	26,3	11,5
<b>Atom-%</b>	8,0	21,2	1,3	27,5	9,1	1,2	23,9	7,9

Die Abscheidung bei -2,1 V weist neben 49,4 Atom-% Gallium nur 2,3 Atom-% Titan auf. Die Abscheidung bei -2,8 V weist dagegen 23,9 Atom-% Titan auf, was eine deutliche Steigerung bedeutet. Da die Stromdichte bei Raumtemperatur eher gering war, wird die Abscheidung bei höheren Temperaturen untersucht. Im nächsten Kapitel wird der Einfluss von höheren Temperaturen auf die Titanabscheidung mit  $\text{GaCl}_3$  als Additiv vorgestellt.

### 5.2.2. Untersuchungen bei höheren Temperaturen

#### 5.2.2.1. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Um das Potential der Abscheidung von Titan aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  mit 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer zu bestimmen, werden Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Temperaturen (60°C, 80°C, 100°C, 120°C und 140°C) aufgenommen (Abb. 5-29). Die Reduktionspeaks C1 und die Oxidationspeaks A beschreiben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe. Die Reduktionspeaks C2 und C3 bei -1,5 V bzw. -2,3 V sind auf Reduktionsprozesse des Titans bzw. des Galliums zurückzuführen. Der Reduktionspeak C2 tritt erst bei höheren Temperaturen ab 120 °C auf und verschiebt sich mit steigender Temperatur leicht zu positiveren Potentialen. Bei -2,7 V gibt es einen weiteren Reduktionspeak C4. Dieser Peak ist auf die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen. Die Stromdichten der Reduktionspeaks steigen mit höheren Temperaturen an.

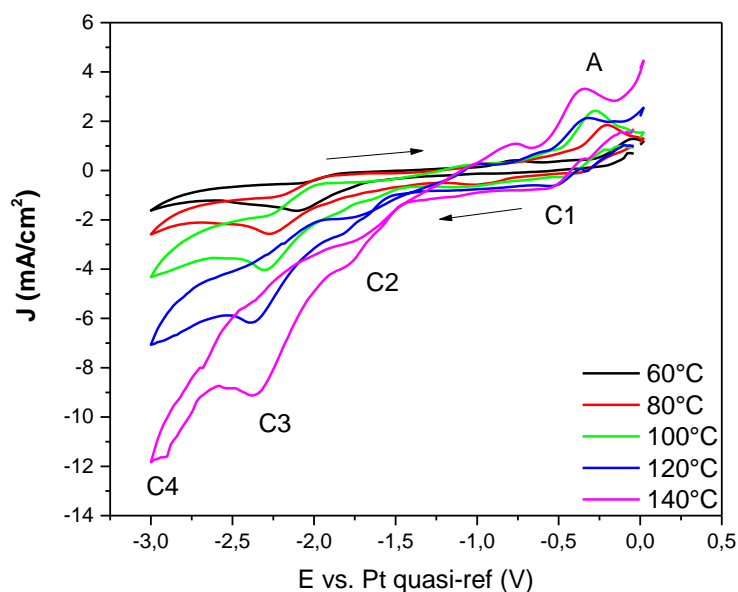


Abb. 5-29 Zyklovoltammogramme von  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

### 5.2.2.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-30 zeigen eine 24 stündige potentiostatische Abscheidung bei -1,5 V und 140°C. Die Abscheidung weist durch den Trocknungsprozess bedingte Risse auf. Bei höherer Vergrößerung sind in der Abscheidung kugelförmige bzw. würfelförmige Strukturen zu finden. Der Durchmesser der Kügelchen bzw. Würfel wird im REM zu 50 nm bis 80 nm bestimmt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

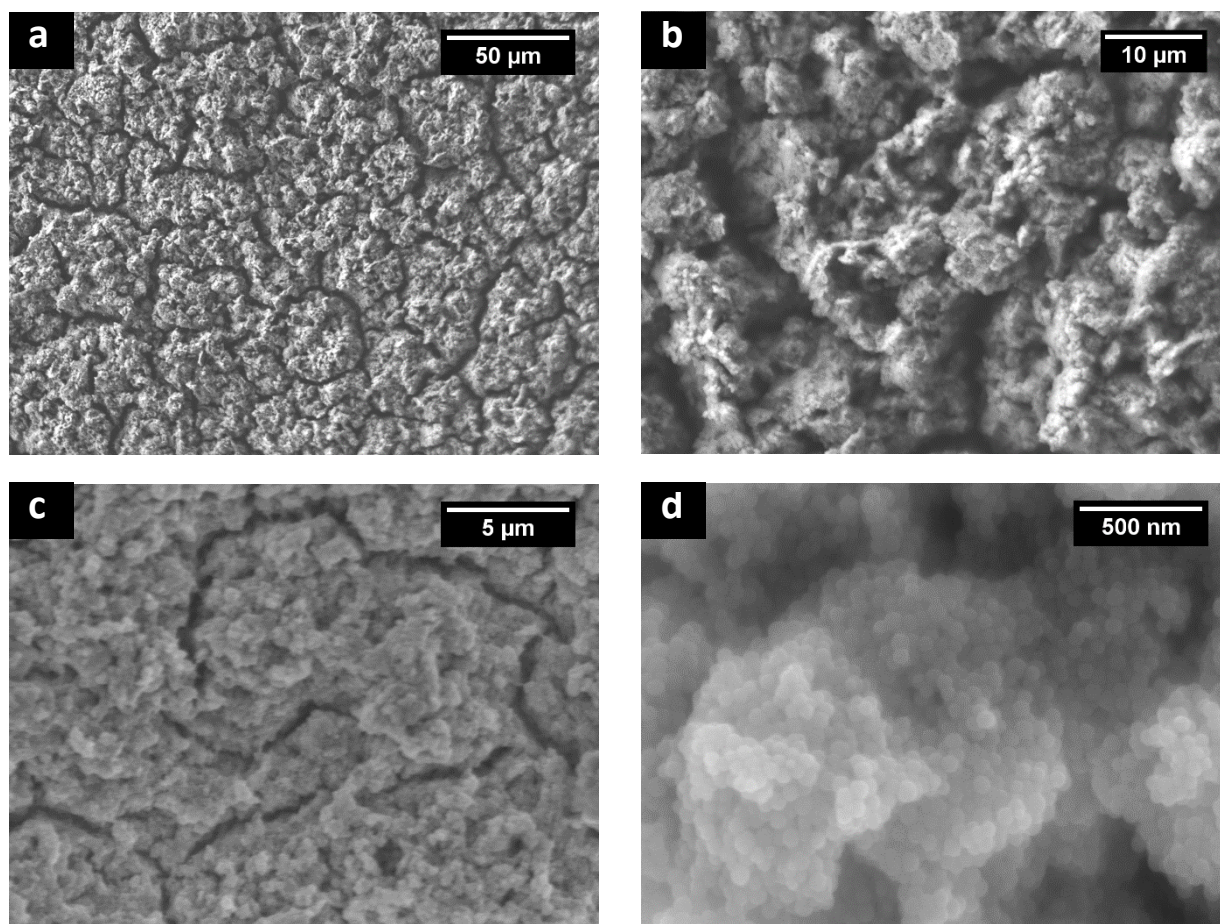


Abb. 5-30 REM-Aufnahmen der Ti-Ga Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei -1,5V über eine Dauer von 24 Stunden bei 140°C.

Laut der EDX-Ergebnisse (Tab. 5-14) besteht die Abscheidung zum größten Teil aus Gallium (59,1 Atom-%), gefolgt von Titan (11,0 Atom-%) und Sauerstoff (11,9 Atom-%). Darüber hinaus werden Reste der Ionischen Flüssigkeit und Kupfer vom Substrat detektiert.

Tab. 5-14 EDX-Ergebnisse der Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Element	C	O	F	Ga	S	Cl	Ti	Cu
<b>Gew.-%</b>	1,4	3,5	0,3	75,7	1,9	2,0	9,7	5,6
<b>Atom-%</b>	6,2	11,9	0,8	59,1	3,2	3,1	11,0	4,8



Um eine definiertere Kristallstruktur zu erhalten, wird die Probe gegläht. Dazu wird die Probe unter Inertgas in ein Glasrohr eingeschmolzen und in einem Ofen für 16 h bei 800°C gegläht. In Abb. 5-31 sind die REM-Aufnahmen von einer geglähten Probe gezeigt. Auf makroskopischer Ebene hat sich die Abscheidung kaum verändert.

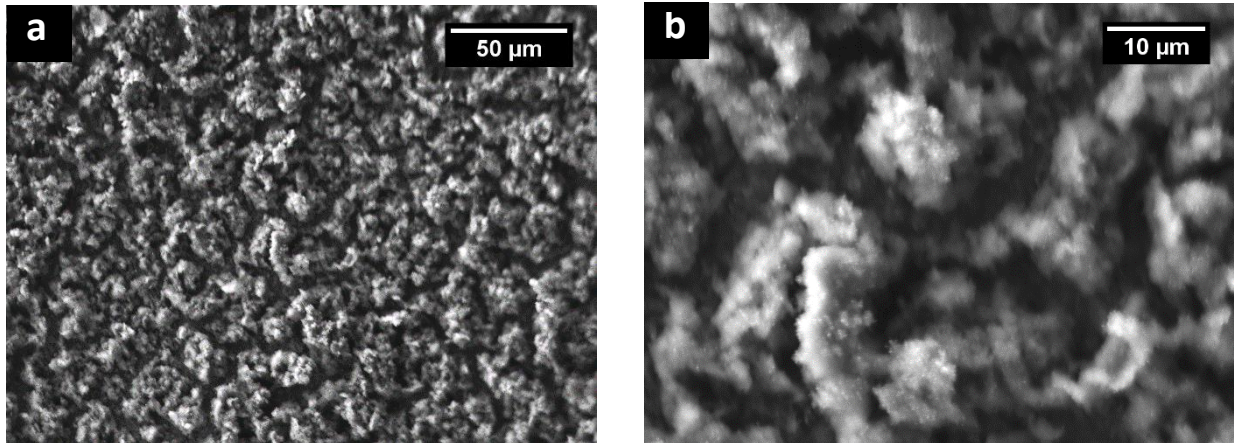


Abb. 5-31 REM-Aufnahmen der vorherigen Probe (Abb. 5-30) nach Glühen bei 800°C für 16 h.

### 5.2.2.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Neben der elementaren Zusammensetzung der Abscheidung ist ihr struktureller Aufbau von großem Interesse. Dazu wird eine elektrochemisch abgeschiedene Titan-Gallium-Abscheidung mit der Röntgendiffraktometrie untersucht. Das Diffraktogramm (Abb. 5-32) zeigt eine Titan-Gallium-Abscheidung vor (blaue Kurve) und nach dem Glühen (schwarze Kurve). Vor dem Glühen wird ein breiter Peak zwischen 37° und 39° beobachtet, zusammen mit weiteren Peaks, die mit Kupfer zusammenhängen. Das Diffraktogramm nach dem Glühen weist drei Beugungsmaxima bei ca. 36,1°, 41,1° und 54,3° auf, die die Millerschen Indizes (200), (201) und (202) haben und auf  $\text{TiGa}_3$  hinweisen (JCPDS No. 33-0573). Daneben sind sehr schwache Beugungsmaxima von  $\text{Ti}_5\text{Ga}_4$  (JCPDS No. 16-0139) bei ca. 39,0°, 48,2°, 61,5°, 62,8°, 63,9°, 69,0° und 70,6° zu sehen.

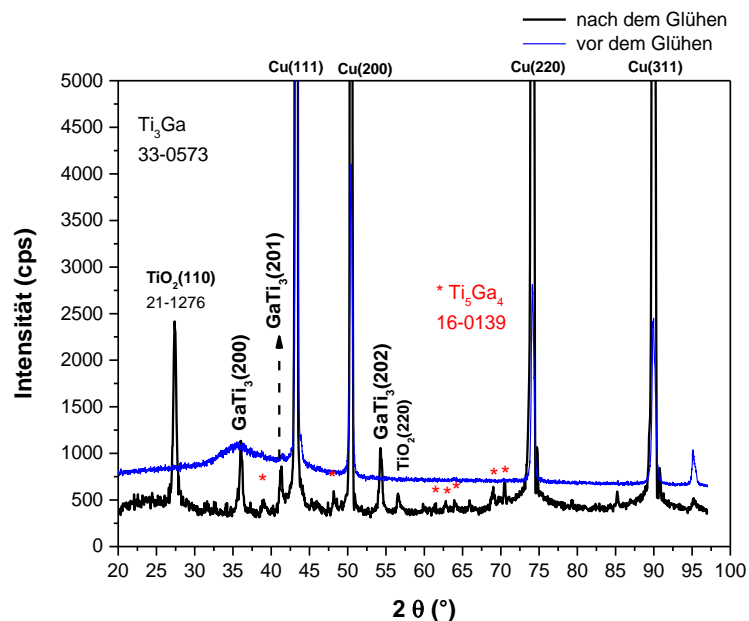


Abb. 5-32 Diffraktogramme einer TiGa-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer vor (blaue Kurve) und nach dem Glühen (schwarze Kurve).

Die Abscheidung bei -2,1 V weist neben 49,4 Atom-% Gallium nur 2,3 Atom-% Titan auf. Die Abscheidung bei -2,8 V weist dagegen 23,9 Atom-% Titan auf, was eine deutliche Steigerung bedeutet. Die Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  als Additiv hat zwei Strukturen. Die XRD-Ergebnisse einer geglühten Probe lassen vermuten, dass sich eine Titan-Gallium-Legierung gebildet hat.

### 5.2.3. Titan(IV)-isopropoxid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

bis(trifluormethylsulfonyl)amid mit Gallium(III)-chlorid als Additiv

#### 5.2.3.1. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Vorangegangene Untersuchungen (Kapitel 5.2.1) zeigen, dass sich Titan auch aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  abscheiden lässt. Hier wird nun der Einfluss von 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  untersucht. Um das Potential der Abscheidung von Titan in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen, werden Zyklovoltammogramme auf Kupfer aufgenommen (Abb. 5-23). Der

Reduktionspeak C1 bei -0,5 V tritt erst ab 80°C auf. Der Oxidationspeak A bei -0,2 V steht im Zusammenhang mit der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit. Der Reduktionspeak C2 ist auf Reduktionsprozesse des Titans zurückzuführen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich dieser Reduktionsprozess zu positiveren Potentialen. Bei -2,8 V (C4) und 40°C beginnt die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit. Mit zunehmender Temperatur beginnt die Zersetzung bei positiveren Potentialen. Die Stromdichten der Reduktionspeaks C2 und C3 steigen bei höheren Temperaturen an.

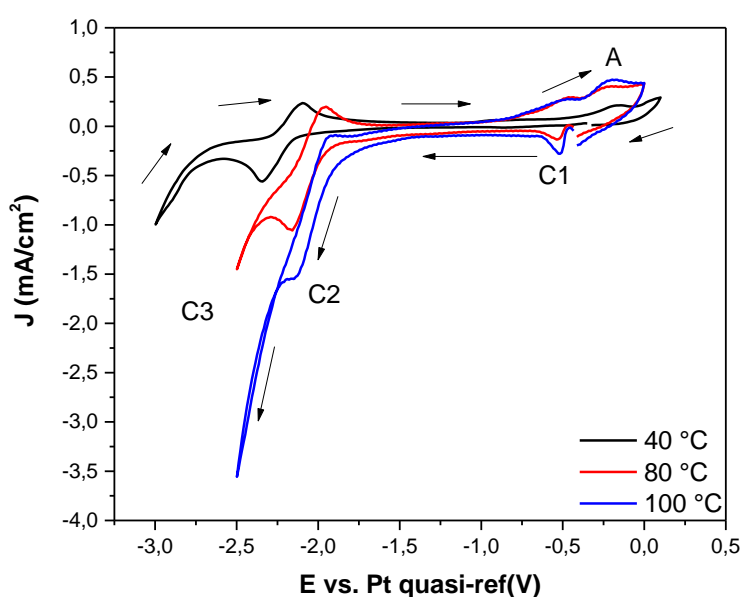


Abb. 5-33 Zyklovoltammogramm von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSA}$  mit  $0,05 \text{ mol/L GaCl}_3$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von  $10 \text{ mV/s}$ .

### 5.2.3.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Abb- 5-34 zeigt REM-Aufnahmen einer 24 stündigen potentiostatischen Abscheidung bei -2,1 V und 80°C. Die REM-Aufnahmen der Abscheidung (Abb. 5-34a, b) zeigen eine blumenkohlartige mikrokristalline Struktur. Bei höherer Auflösung (Abb. 5-34d) sind Kügelchen zu sehen. Solche Kügelchen sind typisch für Galliumabscheidungen. Der Durchmesser der Kügelchen wird im REM zu 120 nm bis 470 nm bestimmt.

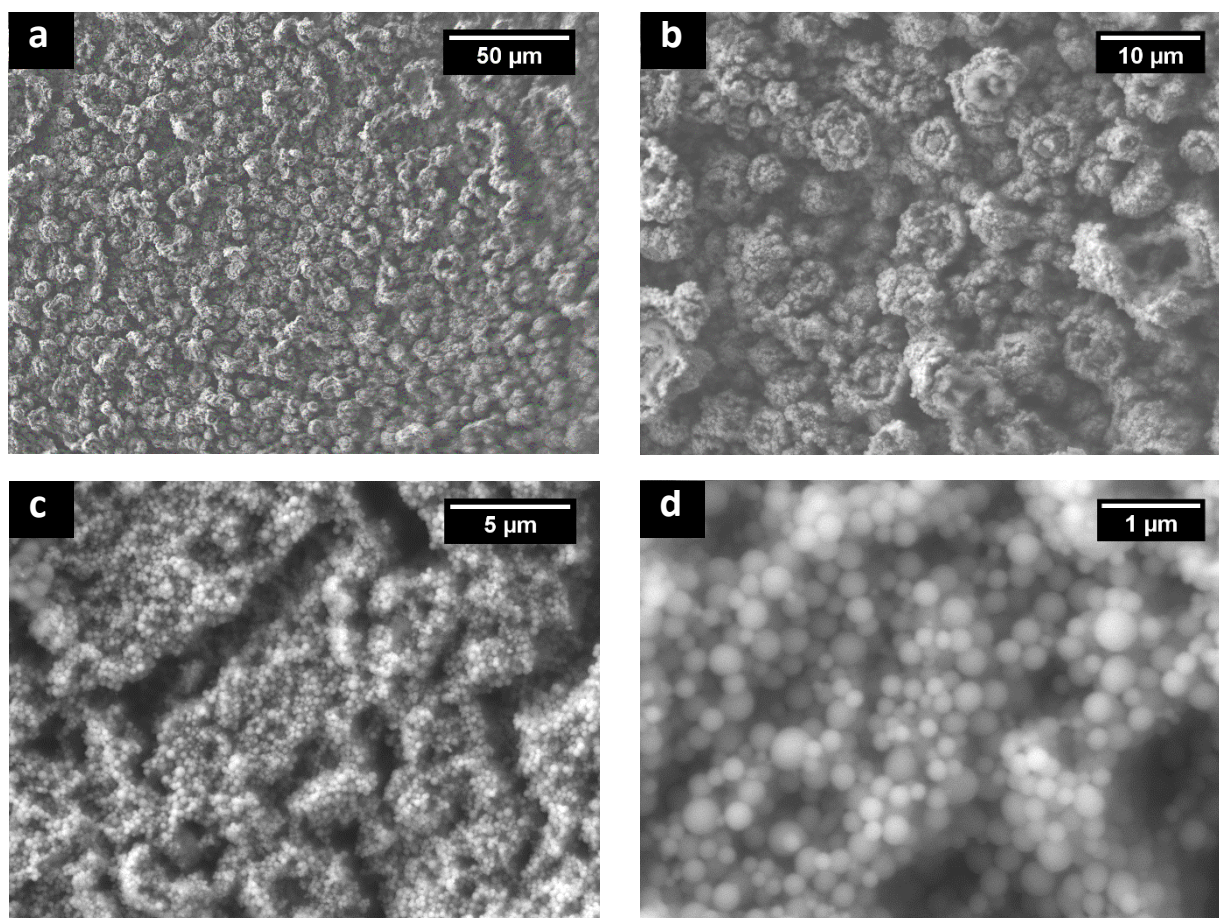


Abb. 5-34 REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.  
Abscheidungsbedingung: bei -2,1 V über eine Dauer von 24 Stunden bei 80°C.

Laut der EDX-Ergebnisse (Tab. 5-15) besteht die Abscheidung zu größeren Anteilen aus Gallium (22,0 Atom-%), und Titan (15,7 Atom-%), aber auch große Anteile Sauerstoff (28,3 Atom-%) und Kohlenstoff (20,4 Atom-%) lassen sich detektieren. Darüber hinaus werden Reste der Ionischen Flüssigkeit und Kupfer vom Substrat beobachtet. Der hohe Sauerstoffanteil spricht dafür, dass sowohl Teile des Galliums als auch Teile des Titans oxidiert sind.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-15 EDX-Ergebnisse der Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in [Py1,4]TFSA mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Element	C	O	F	Ga	S	Cl	Ti	Cu
<b>Gew.-%</b>	7,2	13,3	4,6	45,1	0,8	1,9	22,1	5,0
<b>Atom-%</b>	20,4	28,3	8,2	22,0	0,9	1,9	15,7	2,7

Um eine definiertere Kristallstruktur zu erhalten, wird die Probe gegläht. Dazu wird die Probe unter Inertgas in ein Glasrohr eingeschmolzen und in einem Ofen für 16 h bei  $800^\circ\text{C}$  gegläht. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-35 zeigen eine geglähte Probe. Nach dem Glühen ist die Abscheidung dünner und ein wenig rauer.

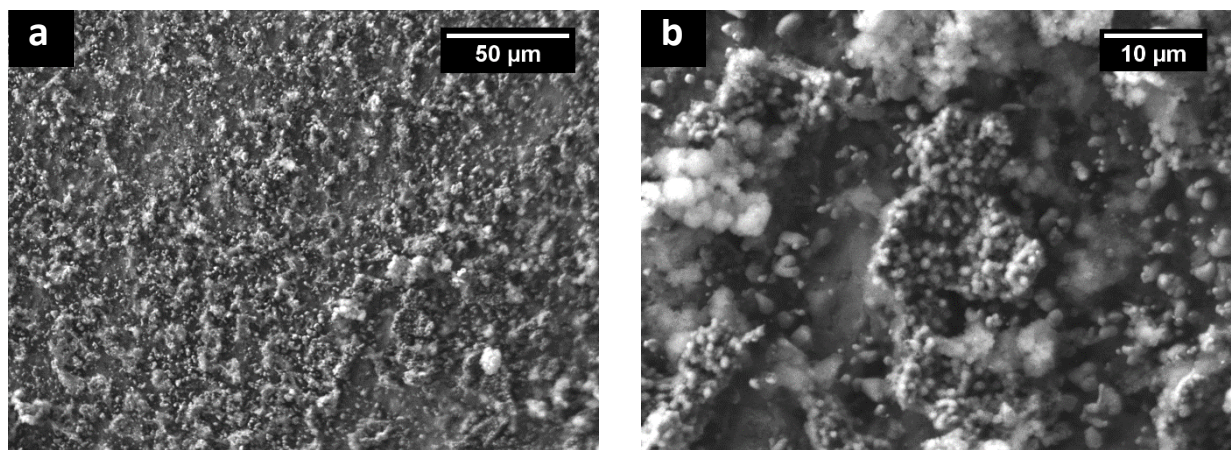


Abb. 5-35 REM-Aufnahmen der vorherigen Probe (Abb. 5-34) nach Glühen bei  $800^\circ\text{C}$  für 16 h.

### 5.2.3.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Das Diffraktogramm (Abb. 5-36) zeigt eine Titan-Gallium-Abscheidung nach dem Glühen. Das Diffraktogramm nach dem Glühen weist drei Beugungsmaxima bei ca.  $36,1^\circ$ ,  $41,1^\circ$  und  $54,3^\circ$  auf, die die Millerschen Indizes (200), (201) und (202) haben und auf  $\text{TiGa}_3$  hinweisen (JCPDS No. 33-0573). Zwei weitere Beugungsmaxima bei  $65,9^\circ$  und  $70,4^\circ$  mit den Millerschen Indizes (312) und (003) von  $\text{Ti}_5\text{Ga}_4$  (JCPDS No. 16-0074) können beobachtet werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um  $\text{TiO}_2$  (Brookite) handelt. Darüber hinaus zeigt sich ein Beugungsmaximum des  $\text{TiO}_2(110)$  bei  $27^\circ$  (JCPDS No. 21-1276) und weitere, die dem Kupfersubstrat zugeordnet werden können.

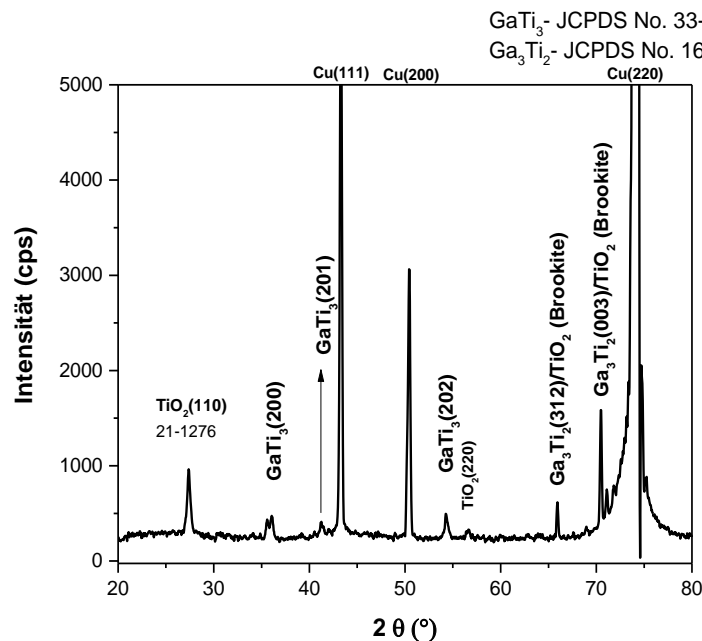


Abb. 5-36 Diffraktogramm einer Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer nach dem Glühen der Probe.

Die Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  als Additiv hat zwei Strukturen (Kapitel 5.2.1.2). Die Abscheidung von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  hat eine blumenkohlartige mikrokristalline Struktur (Kapitel 5.2.3.2). Die XRD-Ergebnisse der geglühten Proben lassen vermuten, dass sich sowohl aus  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  (Kapitel 5.2.2.3) als auch aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  (Kapitel 5.2.3.3) eine Titan-Gallium-Legierung gebildet hat. Die Bildung einer Titan-Gallium-Legierung ist ein interessantes Ergebnis, das ausführlichere Untersuchungen bedarf, die im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen aber nicht mehr geleistet werden konnten.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit ist das Refraktärmetall Vanadium. Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen zur Vanadiumabscheidung vorgestellt.

### 5.3. Untersuchungen zur Abscheidung von Vanadium

Zur Vanadiumabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten gibt es in der Literatur bisher keine Untersuchungen. Titan und Vanadium liegen im Periodensystem direkt nebeneinander (Titan hat die Ordnungszahl 22 und Vanadium 23) und haben ähnliche chemische Eigenschaften. Deswegen wird eine den Titan-Verbindungen aus den Experimenten zur Titanabscheidung ähnliche Vanadium-Verbindung in weiteren Versuchen verwendet.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde daher die elektrochemische Abscheidung von Vanadium aus verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten mit der kommerziell verfügbaren Vanadium-Verbindung Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid ( $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ) untersucht.

#### 5.3.1. Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid

##### 5.3.1.1. Zyklovoltammetrie auf Gold

Um das elektrochemische Verhalten von 0,1 mol/L  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold bei Raumtemperatur zu untersuchen, wurde die Zyklovoltammetrie verwendet. Das Zyklovoltammogramm wurde zuerst in negativer Richtung ausgehend vom OCP zu dem gewählten Umkehrpotential von -3,0 V und zurück zum OCP mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Das Zyklovoltammogramm zeigt zwei Reduktionsprozesse C1 und C2 im Vorwärtsscan (Abb. 5-37). Im Rückwärtsscan wird ein kleiner Oxidationsprozess A beobachtet. Ab etwa -3,0 V, an der kathodischen Grenze (C3) des elektrochemischen Fensters, setzt die irreversible Reduktion des organischen Kations ein. Bei ca. -2,0 V (C2) kann die Reduktion der Vanadiumspezies beobachtet werden. Der Reduktionspeak C1 und der Oxidationspeak A sind auf das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe im  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  zurückzuführen.

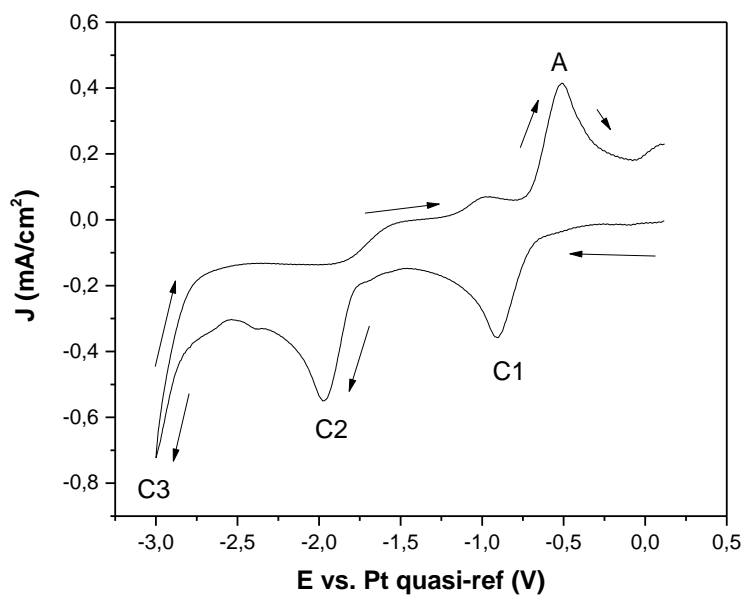


Abb. 5-37 Zyklovoltammogramm von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Gold, mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.3.1.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Gold

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-38 zeigen eine 24 stündige gepulste Abscheidung bei -3,1 V und -1,1 V im Wechsel (Pulsdauer je 0,5 s) bei Raumtemperatur auf Gold. Die Abscheidung ist sehr dünn und bedeckt nicht das ganze Substrat. In Abb. 5-38a ist z. B. das Goldsubstrat noch deutlich zu erkennen.

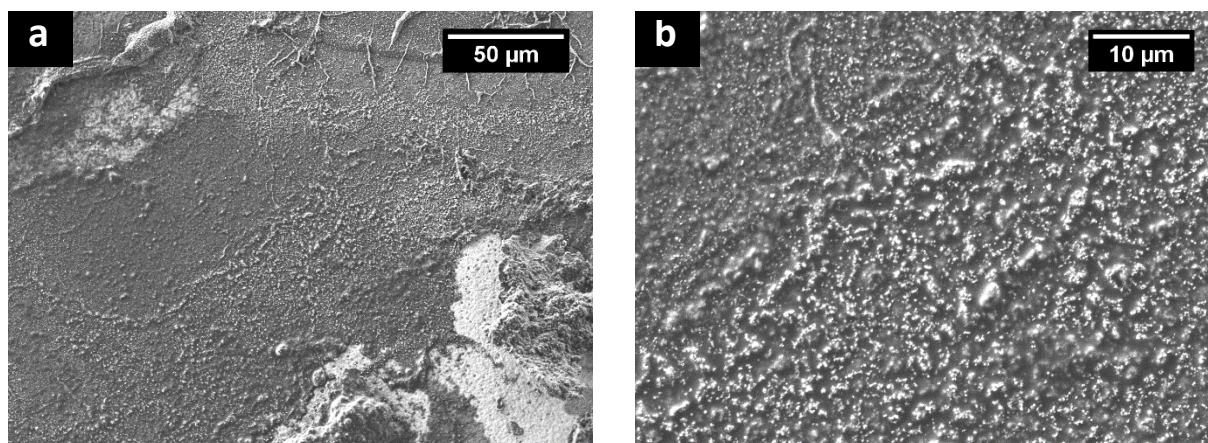


Abb. 5-38 REM-Aufnahmen der gepulsten Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Gold. Abscheidungsbedingung: bei -3,1 V und -1,1 V für je 0,5 s über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die Abscheidung enthält laut EDX-Analyse (Tab. 5-16) größeren Mengen Kohlenstoff (45,1 Atom-%) sowie Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Schwefel. Hierbei handelt es sich um Reste aus der Ionischen Flüssigkeit und dem Präkursor  $V(C_5H_5)_2Cl_2$ . Der relativ hohe Goldanteil (16,4 Atom-%) spricht für einen sehr dünnen Film. Vanadium wird kaum detektiert.

Tab. 5-16 EDX-Ergebnisse der gepulsten Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Gold

Element	C	N	O	F	Au	S	V
<b>Gew.-%</b>	12,0	3,5	3,5	4,7	71,7	2,5	1,2
<b>Atom-%</b>	45,1	11,4	9,9	11,2	16,4	3,5	1,1

### 5.3.1.3. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Um das elektrochemische Verhalten von 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer bei Raumtemperatur zu untersuchen, wurde die Zyklovoltammetrie verwendet. Das Zyklovoltammogramm wurde zuerst in negativer Richtung ausgehend vom OCP zu dem gewählten Umkehrpotential von -3,4 V und zurück zum OCP aufgenommen. Die Scanrate betrug 10 mV/s. Das Zyklovoltammogramm (Abb. 5-39) zeigt zwei Reduktionsprozesse C1 und C2 im Vorwärtsscan. Ab etwa -3,2 V, an der kathodischen Grenze (C3) des elektrochemischen Fensters, setzt die irreversible Reduktion des organischen Kations ein. Bei ca. -2,7 V (C2) kann die Reduktion der Vanadiumspezies beobachtet werden.

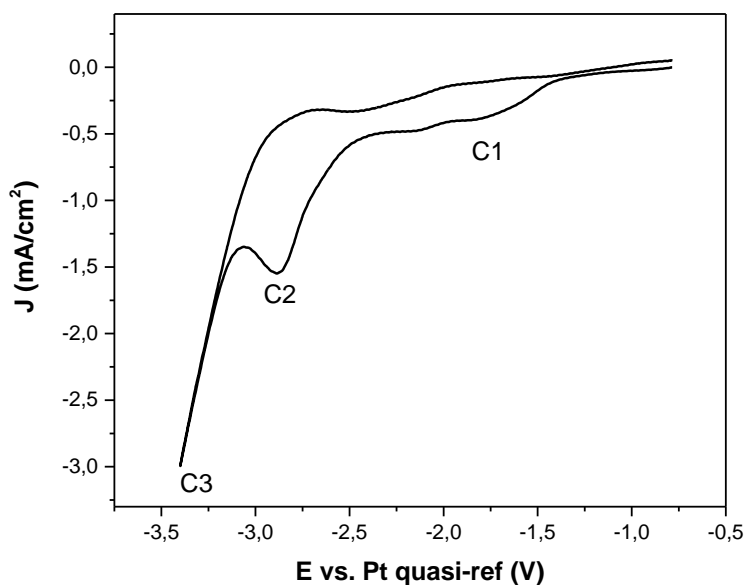


Abb. 5-39 Zyklovoltammogramm von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer, mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.3.1.4. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-40 zeigen eine 24 stündige potentiostatische Abscheidung bei -2,7 V und Raumtemperatur. Die Abscheidung ist porös und ist aus Nanopartikeln zusammengesetzt. Der Durchmesser der Partikel beträgt 80 nm bis 240 nm.



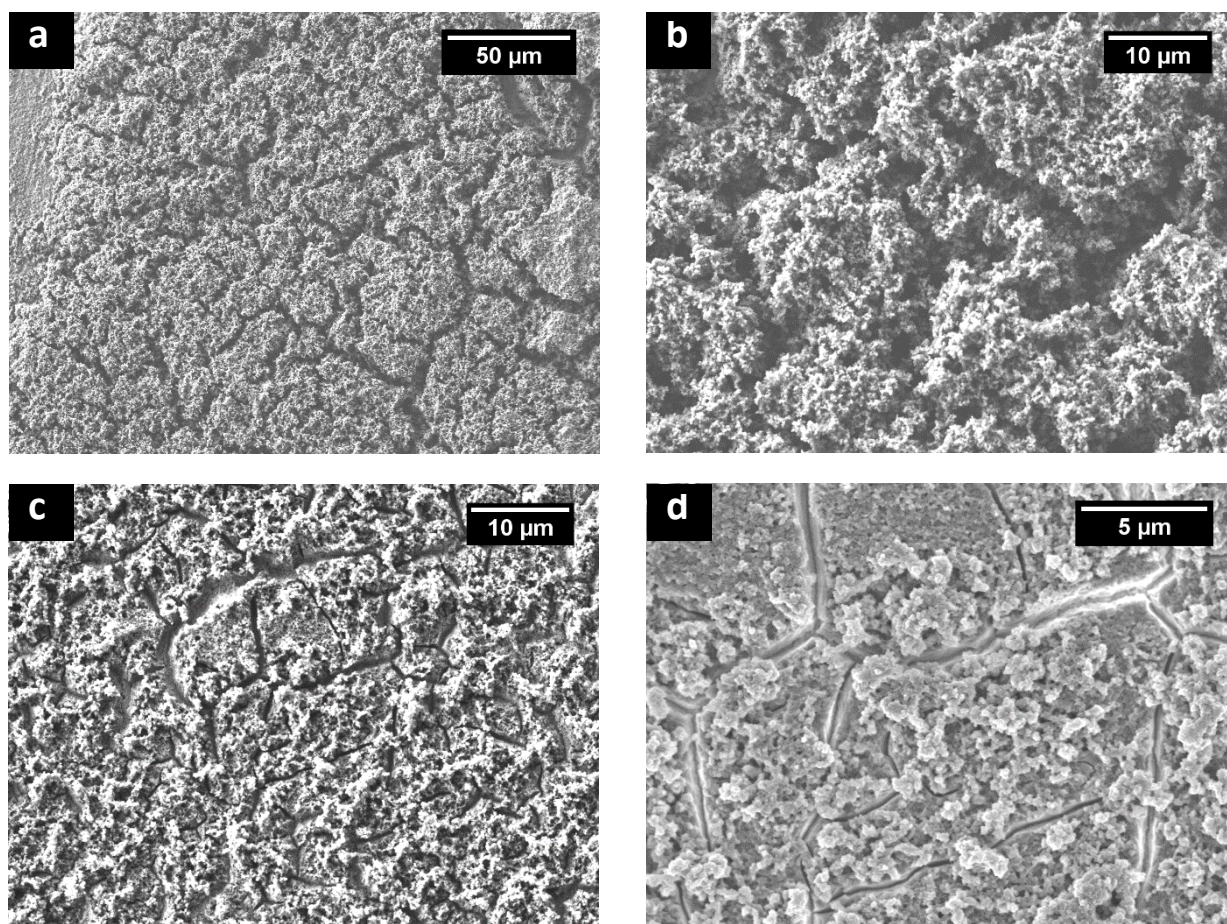


Abb. 5-40 REM-Aufnahmen einer Abscheidung auf Kupfer aus 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$ .  
Abscheidebedingung: bei -2,7 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Die Abscheidung enthält laut EDX-Analyse (Tab. 5-17) große Mengen Kohlenstoff (51,1 Atom-%) sowie Sauerstoff, Fluor, Schwefel und Chlor. Hierbei handelt es sich um Reste aus der Ionischen Flüssigkeit und dem Präkursor  $V(C_5H_5)_2Cl_2$ . Das Kupfer stammt vom Kupfersubstrat. Der Anteil von Vanadium (17 Atom-%) in der Abscheidung hat sich im Vergleich zu der Abscheidung auf Gold deutlich erhöht. Der hohe Kohlenstoffanteil ist auf Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit und auf schwerlösliches  $V(C_5H_5)_2$  zurückzuführen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-17 EDX-Ergebnisse der Abscheidung auf Kupfer aus 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$ .

Element	C	O	F	S	Cl	V	Cu
<b>Gew.-%</b>	27,1	10,6	8,3	2,8	1,6	38,3	11,4
<b>Atom-%</b>	51,1	15,0	9,9	2,0	1,0	17,0	4,1

Die Abscheidung von Vanadium auf Gold funktioniert nicht (Kapitel 5.3.1.2). Die Abscheidung auf Kupfer funktioniert besser und enthält 17 Atom-% Vanadium. Grenzflächenuntersuchungen können zeigen, ob der Präkursor  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  aus der Grenzflächenschicht verdrängt wird und deshalb die Vanadiumabscheidung auf Gold nicht möglich war.

### 5.3.1.5. Grenzflächenuntersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)

*In situ* Oberflächenuntersuchungen (Abb. 5-41) mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) zeigen, dass die Zugabe von 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  zu der Ionischen Flüssigkeit  $[Py_{1,4}]TFSA$  bei Raumtemperatur die Grenzflächenschichten kaum verändert. Erst ab 40°C und unterhalb von -1,6 V wird die Schichtstruktur stärker gestört und ermöglicht die Abscheidung dünner Vanadiumfilme.



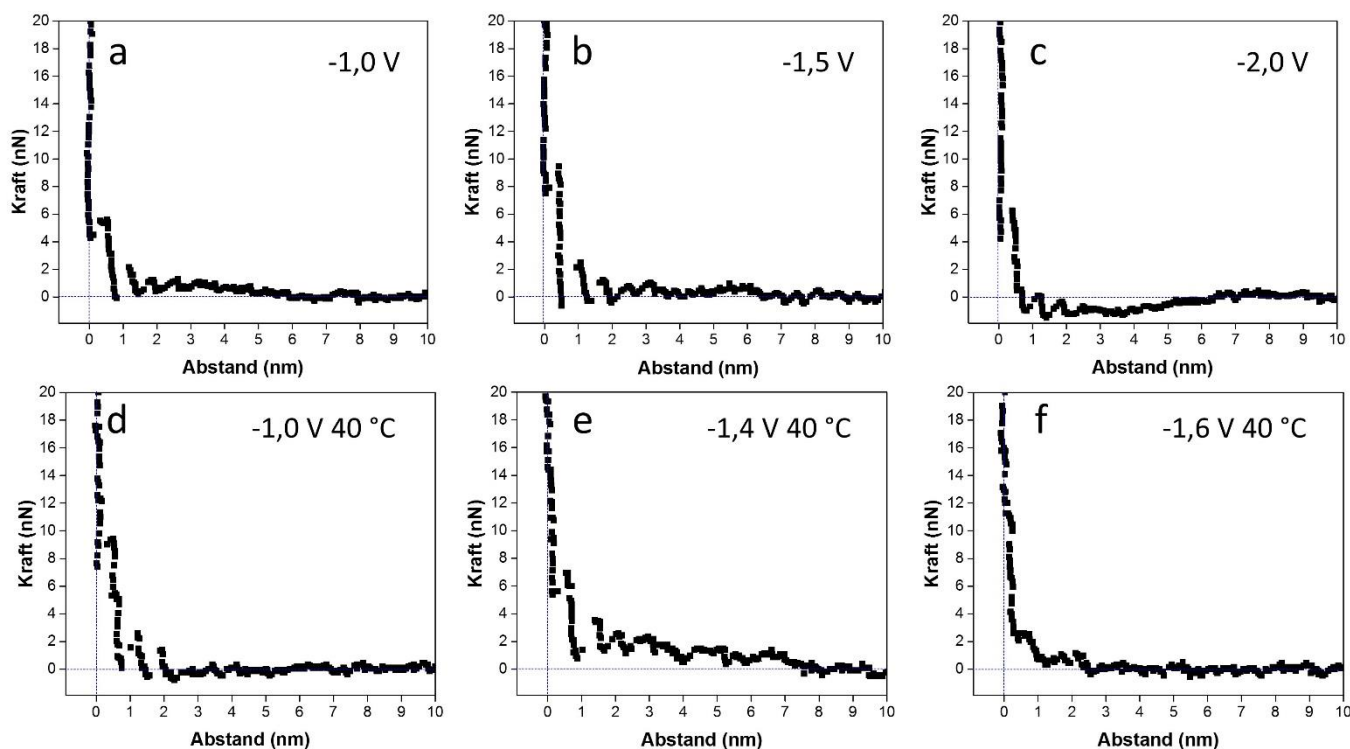


Abb. 5-41 Kraft-Abstandskurven an der Grenzfläche  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TfSA$  auf Gold(111) bei verschiedenen Potentialen bei Raumtemperatur bzw. 40 °C.

Höhere Temperaturen zerstören die Grenzflächenschichten fast vollständig. Untersuchung zur Abscheidung von Vanadium bei höheren Temperaturen werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

### 5.3.2. Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid bei höheren Temperaturen

Die Grenzflächenuntersuchungen haben gezeigt, dass bei höheren Temperaturen die Grenzflächenschichten gestört sind. Daher wurden auch Untersuchungen zur Abscheidung von Vanadium bei höheren Temperaturen durchgeführt.

### 5.3.2.1. Zyklovoltammetrie auf Gold

Zur Bestimmung der Abscheidepotentiale von Vanadium wurden Zyklovoltammogramme (Abb. 5-42) von 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  bei unterschiedlichen Temperaturen (50°C, 80°C und 100°C) auf Gold aufgenommen. Der Reduktionspeak C1 und der Oxidationspeak A beschreiben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe. Mit steigender Temperatur werden C1 und A zu positiveren Potentialen verschoben. Die Reduktionspeaks C2 und C3 sind auf Reduktionsprozesse des Vanadiums zurückzuführen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Reduktionspeak C2 leicht zu positiveren Potentialen. Bei ca. -2,0 V (C3) kann die Abscheidung einer Vanadiumspezies beobachtet werden.

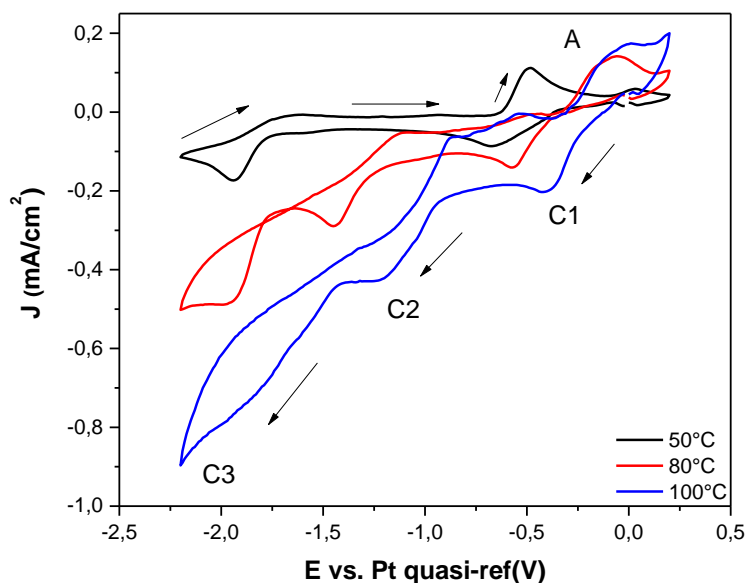


Abb. 5-42 Zyklovoltammogramm von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Gold bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s

### 5.3.2.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Gold

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-43 zeigen eine 2 stündige potentiostatische Abscheidung bei 100°C und -2,3 V. Die Abscheidung ist uneben und weist Risse auf. Auf plattenförmigen

Partikeln im Mikrometerbereich haben sich Nanopartikel abgeschieden mit Durchmessern von 170 bis 340 nm.

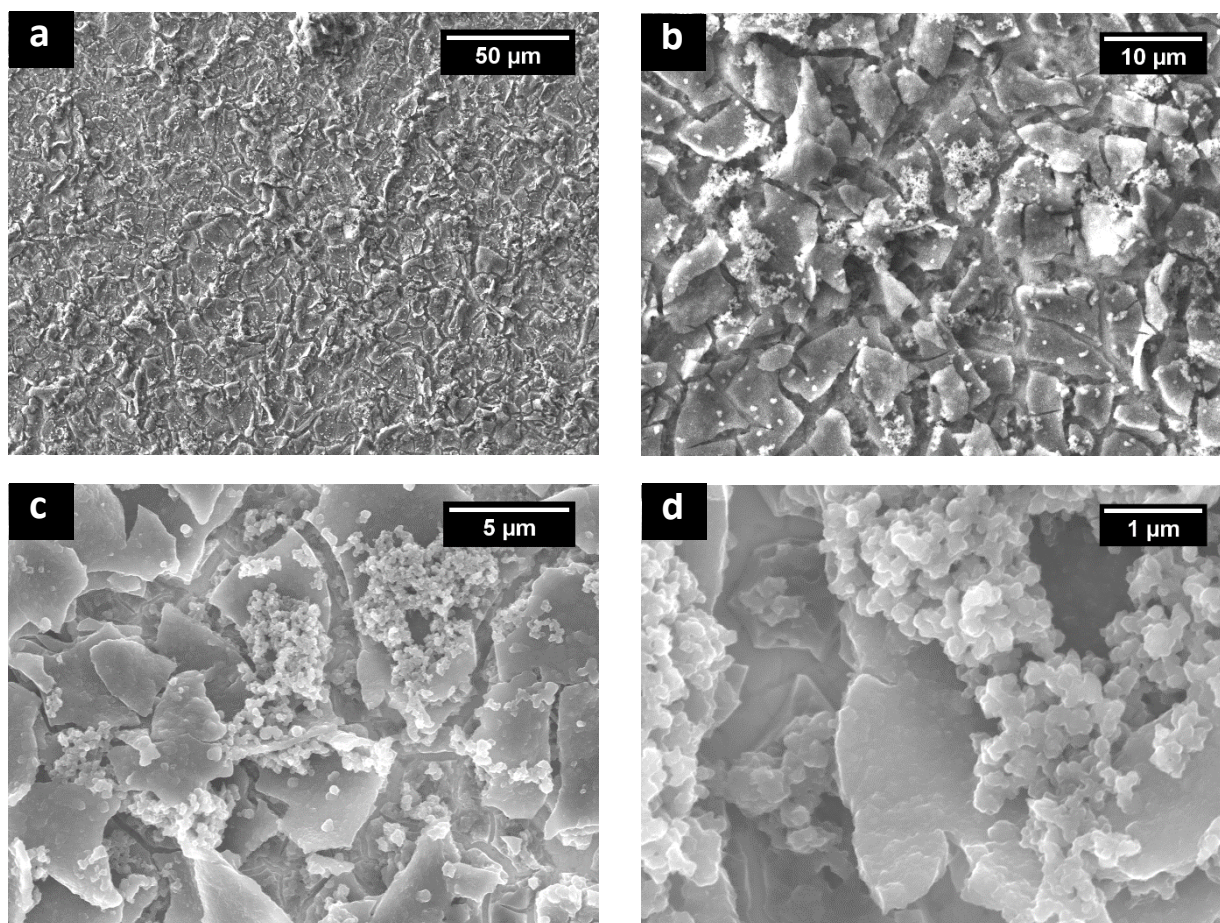


Abb. 5-43 REM-Aufnahmen einer potentiostatischen Abscheidung auf Gold aus 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$ . Abscheidungsbedingung: bei -2,3 V über eine Dauer von 2 Stunden bei 100°C.

Die Abscheidung enthält laut EDX-Analyse (Tab. 5-18) größere Mengen Vanadium (33,3 Atom-%) und Kohlenstoff (27,6 Atom-%). Der Kohlenstoffanteil in der Abscheidung ist deutlich geringer als bei den vorangegangenen Abscheidungen bei Raumtemperatur und -2,7 V (Tab. 5-18). Fluor, Schwefel und Chlor stammen von den Resten der Ionischen Flüssigkeit und dem Präkursor  $V(C_5H_5)_2Cl_2$ . Das Gold stammt vom Goldsubstrat. Der hohe Sauerstoffanteil (21,0 Atom-%) spricht dafür, dass Vanadium oxidiert wurde.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-18 EDX-Ergebnisse der potentiostatischen Abscheidung auf Gold aus 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$ .

Element	C	O	F	Au	S	Cl	V
<b>Gew.-%</b>	8,5	8,6	1,3	30,0	5,0	3,2	43,4
<b>Atom-%</b>	27,6	21,0	2,6	6,0	6,0	3,5	33,3

Höhere Temperaturen haben eine deutliche Verbesserung gebracht. Der Vanadiumanteil in der Abscheidung hat sich von 1,1 Atom-% auf 33,3 Atom-% stark erhöht. Um den Anteil von Vanadium weiter zu erhöhen, wurde auch Kupfer als Arbeitselektrode verwendet (Kapitel 5.3.2.3).

### 5.3.2.3. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Zur Bestimmung der Abscheidopotentiale von Vanadium wurden Zyklovoltammogramme (Abb. 5-44) bei unterschiedlichen Temperaturen (50°C, 80°C und 100°C) von 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer aufgenommen. Der Reduktionspeak C1 und der Oxidationspeak A beschreiben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe. Die Reduktionspeaks C2 und C3 sind auf Reduktionsprozesse des Vanadiums zurückzuführen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Reduktionspeak C2 leicht zu positiveren Potentialen. Die Stromdichten der Reduktionspeaks steigen mit höheren Temperaturen an.

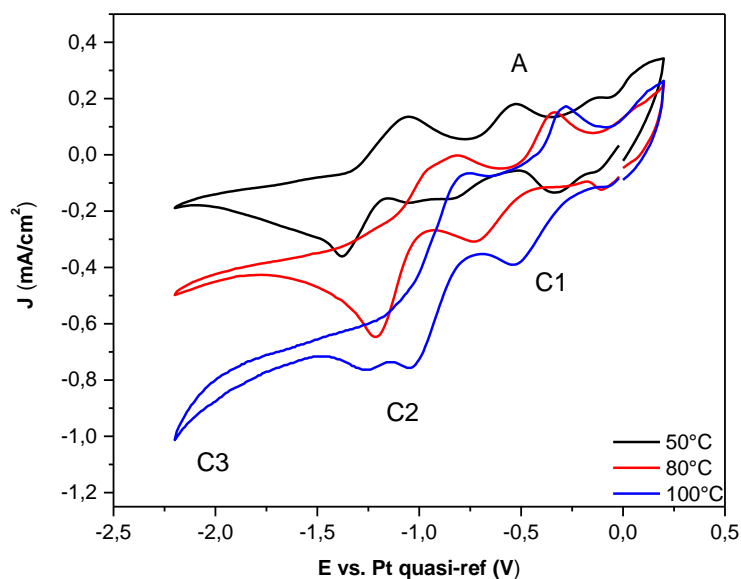


Abb. 5-44 Zyklovoltammogramm von  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSA}$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

### 5.3.2.4. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-45 zeigen eine 6 stündige potentiostatische Abscheidung bei 100°C und -2,3 V. Die Abscheidung ist sehr rau und weist viele Risse auf. Auf dem kompakten Film sind kugelförmige Partikel gewachsen. Die Größe der Partikel liegt bei unter 1  $\mu\text{m}$ .



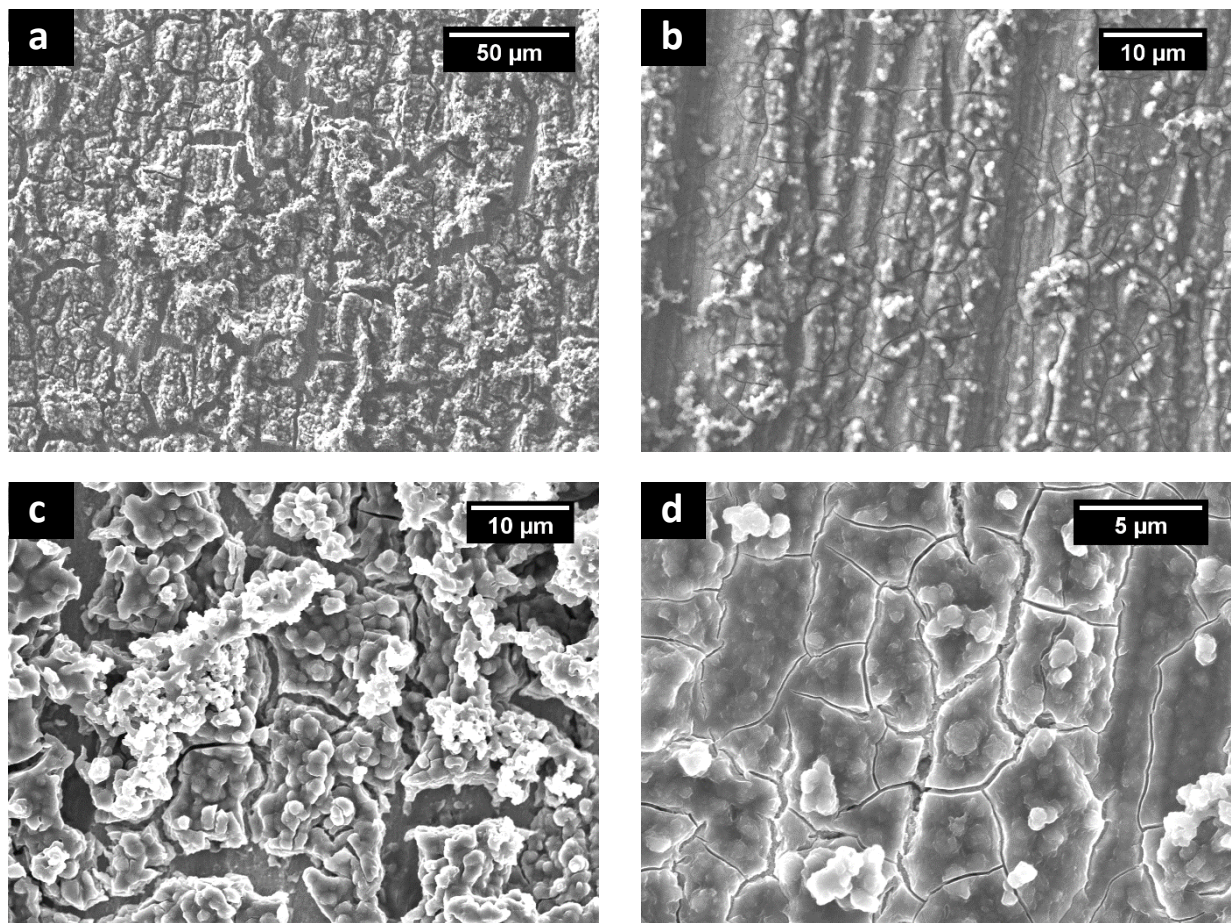


Abb. 5-45 REM-Aufnahmen der V-Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer.  
Abscheidungsbedingung: bei -2,3 V über eine Dauer von 6 Stunden bei 100°C.

Die Abscheidung enthält laut EDX-Analyse (Tab. 5-19) große Mengen Kohlenstoff (47,4 Atom-%) sowie Sauerstoff, Fluor, Schwefel und Chlor. Hierbei handelt es sich um Reste aus der Ionischen Flüssigkeit und dem Präkursor  $V(C_5H_5)_2Cl_2$ . Das Kupfer stammt vom Kupfersubstrat. Der Anteil von Vanadium (22 Atom-%) in der Abscheidung ist geringer als in der Abscheidung auf Gold. Der hohe Kohlenstoffanteil ist auf Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit und auf schwerlösliches  $V(C_5H_5)_2$  zurückzuführen. Das reduzierte Vanadium wurde teilweise wieder an Luft oxidiert, daher der relativ hohe Sauerstoffanteil von 13,8 Atom-%.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5-19 EDX-Ergebnisse der V-Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer

Element	C	O	F	S	Cl	V	Cu
<b>Gew.-%</b>	22,8	8,9	4,7	7,0	1,3	44,8	10,4
<b>Atom-%</b>	47,4	13,8	6,2	5,5	0,9	22,0	4,1

Der Kohlenstoffanteil in den Abscheidungen ist sowohl auf Kupfer (Tab. 5-19) als auch auf Gold (Tab. 5-18) hoch. Als Quelle für den hohen Kohlenstoffgehalt kommen die Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit sowie der Präkursor  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in Frage. Um den Kohlenstoffgehalt zu reduzieren, wurde im nächsten Schritt die Ionische Flüssigkeit  $[Py_{1,3}]TFSA$  eingesetzt, die eine höhere elektrochemische Stabilität aufweist.

### 5.3.3. Bis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) dichlorid in 1-Propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid

#### 5.3.3.1. Zyklovoltammetrie auf Kupfer

Um das Potential der Abscheidung zu bestimmen, werden Zyklovoltammogramme bei 60°C, 80°C und 100°C von 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer aufgenommen (Abb. 5-46). Das elektrochemische Fenster von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  ist wesentlich breiter. Der Reduktionspeak C1 und der Oxidationspeak A geben das Redoxverhalten der Cyclopentadienylgruppe wieder. Kurz vor Beginn der Zersetzung (C4) ist ein kleiner Reduktionspeak C3 zu erkennen. Mit steigender Temperatur verschieben sich diese Peaks zu positiveren Potentialen und gehen bei 100°C ineinander über. Die Reduktionspeaks C3 sind auf Reduktionsprozesse des Vanadiums zurückzuführen.

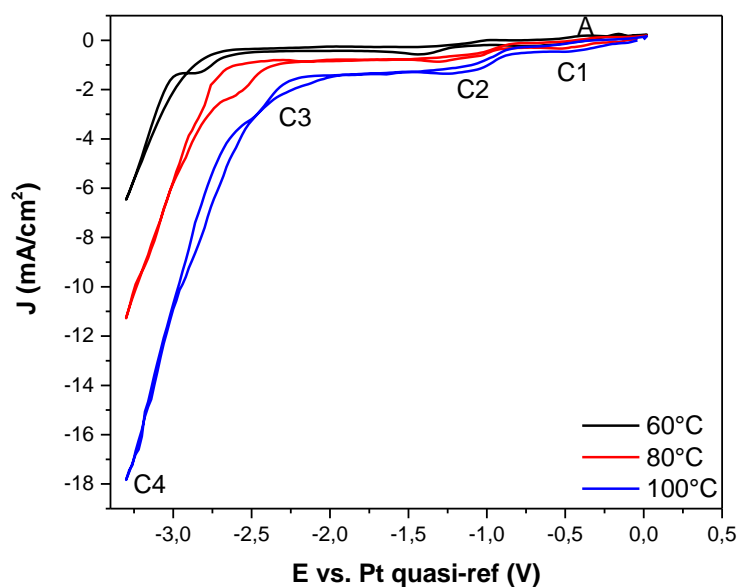


Abb. 5-46 Zyklovoltammogramm von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

### 5.3.3.2. REM und EDX-Untersuchungen der Abscheidung auf Kupfer

Die REM-Aufnahmen (Abb. 5-47) zeigen eine 24 stündige potentiostatische Abscheidung bei -2,5 V und 80°C. Die schwarze Abscheidung ist kompakt und weist viele, durch den Trocknungsprozess bedingte Risse auf.

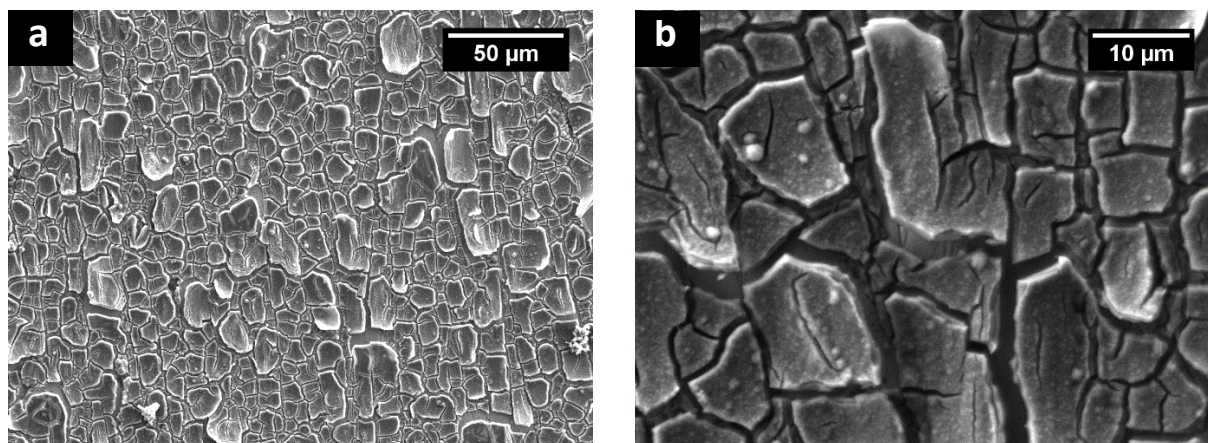


Abb. 5-47 REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer. Abscheidungsbedingung: bei -2,15 V über eine Dauer von 24 Stunden bei 80°C.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die zugehörige EDX-Analyse (Tab. 5-20) zeigt einen relativ hohen Anteil an Vanadium (35,3 Atom-%). Darüber hinaus werden Reste der Ionischen Flüssigkeit und Kupfer vom Substrat detektiert. Der Anteil an Kohlenstoff (17 Atom-%) ist deutlich geringer als in vorangegangenen Untersuchungen mit [Py<sub>1,4</sub>]TFSA (Tab. 5-19). Das reduzierte Vanadium wurde teilweise an Luft wieder oxidiert, daher der relativ hohe Sauerstoffanteil von 15,9 Atom-%.

Tab. 5-20 EDX-Ergebnisse Abscheidung aus V(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in [Py<sub>1,3</sub>]TFSA auf Kupfer

Element	C	O	F	S	Cl	V	Cu
<b>Gew.-%</b>	6,2	7,7	9,0	4,9	3,3	54,1	14,9
<b>Atom-%</b>	17,0	15,9	15,7	5,1	3,1	35,3	7,8

Die Abscheidung aus [Py<sub>1,3</sub>]TFSA enthält deutlich weniger Kohlenstoff und mehr Vanadium als die Abscheidung aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSA.

### 5.3.3.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Das Diffraktogramm in Abb. 5-48 zeigt eine Vanadium-Abscheidung nach dem Glühen. Das Diffraktogramm nach dem Glühen weist Beugungsmaxima bei ca. 24,3°, 33,0°, 49,8°, 54,0°, 65,0° und 70,7° auf, die die Millerschen Indizes (012), (014), (024), (116), (300) und (1010) haben und auf V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinweisen (JCPDS No. 34-0187). Drei weitere Beugungsmaxima bei 36,2°, 38,8° und 63,0° mit den Millerschen Indizes (012), (0012) und (110) von V<sub>4</sub>C<sub>2,67</sub> (JCPDS No. 24-1390) können beobachtet werden. Die Beugungsmaxima bei 36,2° und 41,2° mit den Millerschen Indizes (021) und (121) können V<sub>2</sub>C (JCPDS No. 19-1393) zugeordnet werden und weitere, die dem Kupfersubstrat zugeordnet werden können.

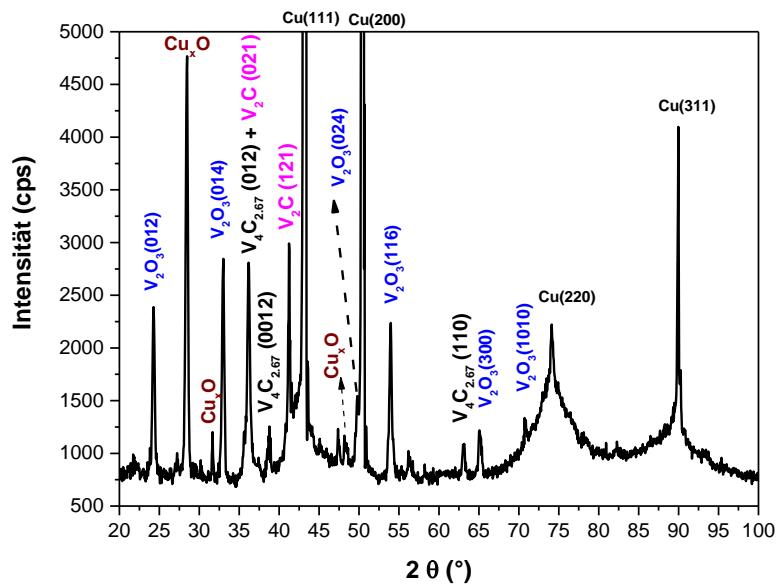


Abb. 5-48 Diffraktogramm einer V-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer nach dem Glühen der Probe.

#### 5.3.3.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die EDX-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abscheidung neben Vanadium noch Kohlenstoff enthält (Tab. 5-20).

In Abb. 5-49 sind die XPS-Detaillspektren des V2p-Niveau vor und nach dem Sputtern inklusive Peakfits und Zuordnung der Einzelkomponenten dargestellt. Die Zuordnung der Peaks erfolgte mit der NIST Standard Reference Database<sup>[62]</sup>. Die XPS-Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche der Vanadiumabscheidung vor dem Sputtern aus Vanadium (V) (Bindungsenergie 517,5 eV, blaue Kurve) und Vanadium (IV) (Bindungsenergie 516,3 eV, grüne Kurve) besteht. Nach viermaligem Sputtern mit Argon für 10 Min. werden auch Vanadium (III) (Bindungsenergie 514,7 eV, rosafarbene Kurve) und Vanadium (I,II) (Bindungsenergie 513,4 eV, olivgrüne Kurve) detektiert.

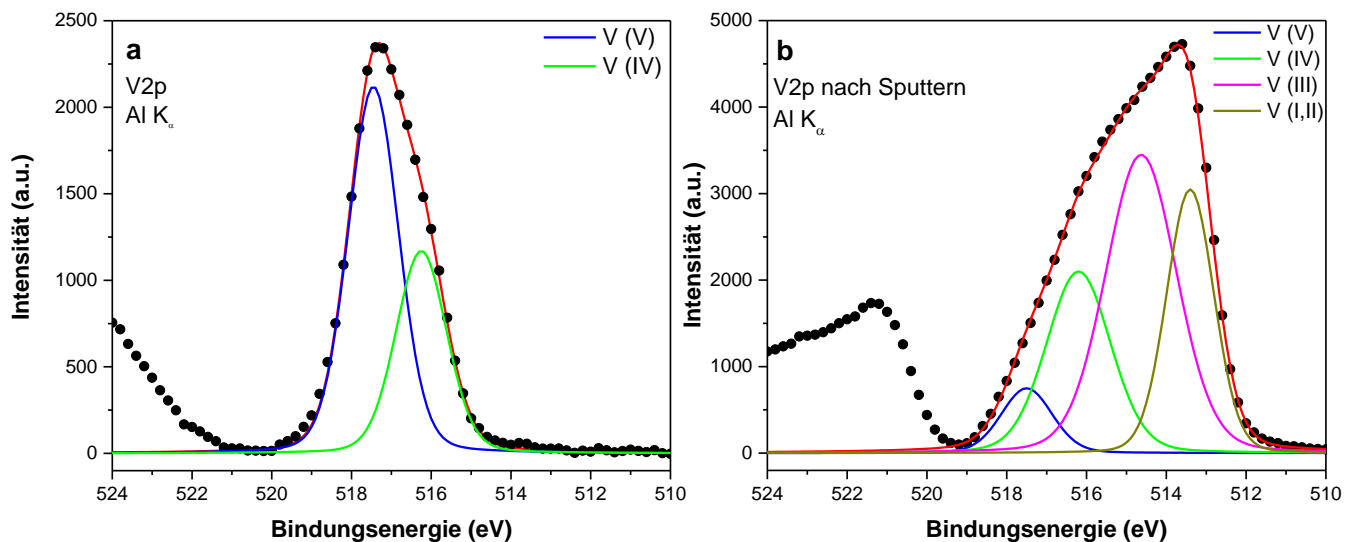


Abb. 5-49 XPS-Detailspektren des V2p-Orbitals vor (a) und nach dem Sputtern (b)

In Abb. 5-50 sind die XPS-Detailspektren der C1s-Niveau vor und nach dem Sputtern inklusive Peakfits und Zuordnung der Einzelkomponenten dargestellt. In den Spektren der Oberfläche der Vanadiumabscheidung sind vor dem Sputtern C-C-Bindungen (Bindungsenergie 286,0 eV und 284,7 eV, grüne Kurve und blaue Kurve), C-H-Bindungen (Bindungsenergie 284,7 eV, blaue Kurve) und Spuren von C-N-Bindungen (Bindungsenergie 288,6 eV, rosafarbene Kurve) zu erkennen. Nach viermaligem Sputtern mit Argon für 10 Min. werden auch C-V-Bindungen (Bindungsenergie 282,6 eV, braune Kurve) detektiert. Vermutlich wurde Vanadiumcarbid gebildet. Die Übersichtsspektren finden sich im Anhang.

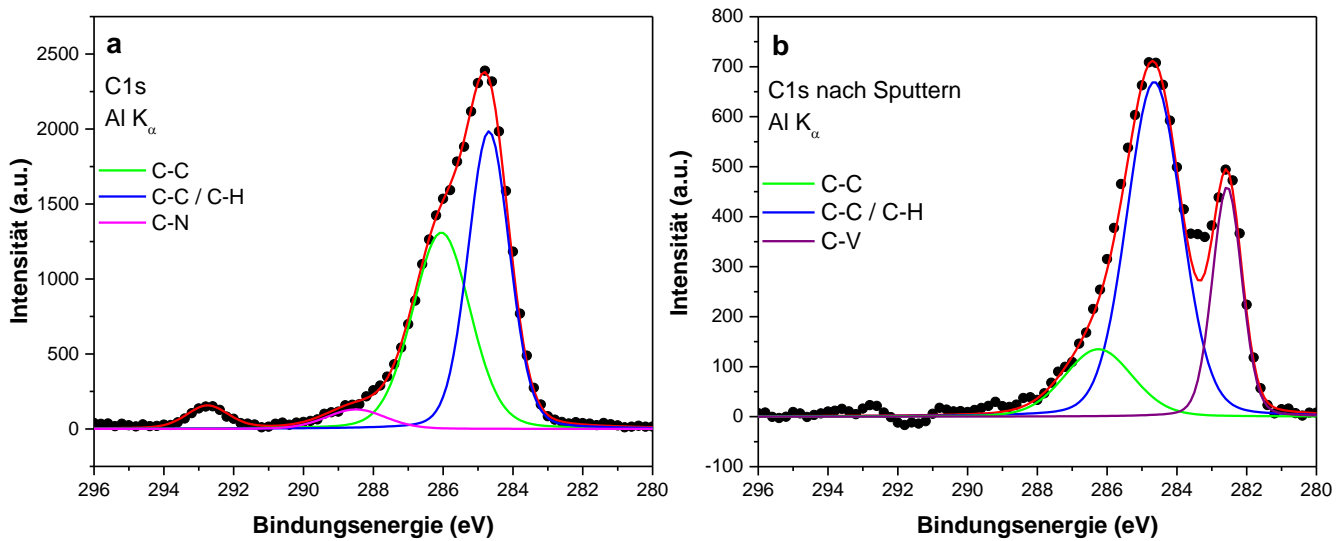


Abb. 5-50 XPS-Detailspektren des C1s-Orbitals vor (a) und nach dem Sputtern (b)

Die Abscheidung bei Raumtemperatur von Vanadium auf Gold funktioniert nicht (Abb. 5-38). Die Abscheidung auf Kupfer funktioniert besser und enthält 17 Atom-% Vanadium. Die Grenzflächenuntersuchungen zeigen, dass die Schichtstruktur bei Raumtemperatur kaum gestört wurde. Erst ab 40°C bei einem Potenzial unterhalb von -1,6 V wird die Schichtstruktur stärker gestört und ermöglicht die Abscheidung dünner Vanadiumfilme. Höhere Temperaturen bei der Abscheidung führten zu einer deutlichen Verbesserung insbesondere auf Gold. Der Vanadiumanteil in der Abscheidung hat sich von 1,1 Atom-% auf 33,3 Atom-% stark erhöht. Auf Kupfer konnte durch höhere Temperaturen keine signifikante Verbesserung erreicht werden. Alle Abscheidungen enthielten noch größere Mengen Kohlenstoff. Die Abscheidung aus [Py<sub>1,3</sub>]TFSA (Tab. 5-20) enthielt schon deutlich weniger Kohlenstoff und mehr Vanadium als die Abscheidung aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSA (Tab. 5-19). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die ionische Flüssigkeit [Py<sub>1,3</sub>]TFSA eine höhere elektrochemische Stabilität aufweist und die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit weniger stark ist. Es sind daher weniger Zersetzungsprodukte in den Abscheidungen zu finden. Die XRD-Messungen und XPS-Messungen lassen vermuten, dass sich Vanadiumcarbid gebildet hat.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zur Abscheidung von Titan und Vanadium durchgeführt. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurde die Komplexbildung in der Flüssigkeit untersucht. Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM) wurden die Multischichten zwischen Lösung und Goldoberfläche analysiert. Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM), der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurden die Oberflächenbeschaffenheit und die chemischen Bindungsverhältnisse an der Oberfläche analysiert. Kristalline Abscheidungen wurden mit der Röntgendiffraktometrie (XRD) näher analysiert.

Aus  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold konnte kein elementares Titan abgeschieden werden. Vielmehr wurden Titansubhalogenide gebildet. Da die Grenzflächenstruktur (Kapitel 5.1.1.2) bei höheren Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  vollständig gestört wird, konnte davon ausgegangen werden, dass sich  $\text{TiCl}_4$  auch unmittelbar an der Elektrodenoberfläche befindet und auch reduziert werden kann. Eine metallische Titanabscheidung aus  $\text{TiCl}_4$  konnte aber dennoch nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie (Kapitel 5.1.1.3) zeigten eine starke Wechselwirkung zwischen  $\text{TiCl}_4$  und dem TFSA-Anion. Im Fall von 0,25 mol/L  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  ergab sich für den Komplex eine Koordinationszahl von 1,1 und der Komplex könnte in der Form  $[\text{TiCl}_4(\text{TFSA})]^-$  vorliegen. Für 0,5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  wurde eine Koordinationszahl von 1,45 gefunden, die auf ein mögliches Gemisch der Komplexe  $[\text{TiCl}_4(\text{TFSA})]^-$  und  $[\text{TiCl}_4(\text{TFSA})_2]^{2-}$  zurückzuführen ist. Diese Komplexe könnten die Ursache sein, dass die Titanabscheidung aus  $\text{TiCl}_4$  verhindert wird.

Bei den Untersuchungen zur Titanabscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  wurde in erster Linie Titandioxid gefunden. Auf Gold wurde keine Abscheidung erzielt. Auf Kupfer bildeten sich poröse schwammartige Abscheidungen. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie (Kapitel 5.1.2.5) zeigten, dass sich keine Komplexe zwischen  $\text{TFSA}^-$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  gebildet haben, die die Abscheidung verhindern könnten. Die Grenzflächenuntersuchungen (Kapitel

5.1.2.6) zeigten, dass eine fest gebundene innere Schicht die Oberfläche blockiert und diese die Reduktion von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  zu elementarem Titan erschwert.

Nach einer AFM-Messung wurde überraschenderweise eine weiße Abscheidung auf dem Silizium-Cantilever beobachtet. Daher wurden Abscheideversuche auf Siliziumwafern durchgeführt (Kapitel 5.1.2.7). Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit von Siliziumwafern bildete sich eine Abscheidung nur sehr langsam. Wobei kein flächendeckender Film entstand, sondern tetraedrische Titandioxidpartikel die mehr oder weniger gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt waren. Elektrochemisch abgeschiedenes Silizium auf Gold und auf Kupfer (Kapitel 5.1.2.8) als Arbeitselektrode konnte keine Verbesserung der Titanabscheidung bewirken. Die Haftung der Siliziumschicht auf Gold und auf Kupfer war nicht optimal.

Um die direkte Oxidation des Titans schon während der Abscheidung zu unterbinden, wurde  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  als Präkursor verwendet. Im Vergleich zu der Titanabscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  ist die Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  etwas dicker und kompakter. Durch die kompaktere Struktur sind die Abscheidungen nicht vollständig oxidiert. Die XPS-Spektren (Kapitel 5.1.3.3) zeigten erstmals metallisches Titan in einer Abscheidung.

Da  $\text{GaCl}_3$  die Eigenschaft hat, Abscheidungsprozesse zu beeinflussen, wurde  $\text{GaCl}_3$  als Additiv bei der Abscheidung von Titan aus einer Lösung von  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  und von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  näher untersucht. Auf den REM-Aufnahmen der Abscheidungen (Kapitel 5.2.1.2) wurden zwei Strukturen beobachtet. Aufgrund der XRD-Ergebnisse (Kapitel 5.2.2.3 und 5.2.3.3) kann davon ausgegangen werden, dass sich auch Titan-Gallium-Legierungen gebildet haben. Die Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  als Additiv hatte eine blumenkohlartige mikrokristalline Struktur (Kapitel 5.2.3.2). Die XRD-Ergebnisse (Kapitel 5.2.3.3) zeigten, dass sich aus diesem System Titan-Gallium-Legierungen gebildet haben.

Da für die Vanadiumabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten bisher noch keine Literatur bekannt war, wurden grundlegende elektrochemische Versuche aus  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$

durchgeführt. Die Abscheidung bei Raumtemperatur von Vanadium auf Gold funktionierte nicht (Kapitel 5.3.1.2). Die Abscheidung auf Kupfer bei Raumtemperatur (Kapitel 5.3.1.4) wies einen großen Anteil von Kohlenstoff auf. Die Grenzflächenuntersuchungen (Kapitel 5.3.1.5) zeigten, dass die Schichtstruktur bei Raumtemperatur kaum gestört wurde. Erst ab 40°C wurde die Schichtstruktur stärker gestört, und höhere Temperaturen ermöglichten die Abscheidung dünner Vanadiumfilme. Höhere Temperaturen bei der Abscheidung führten zu einer deutlichen Verbesserung insbesondere auf Gold (Kapitel 5.3.2.2). Die Abscheidung weist zwei unterschiedliche Strukturen auf: auf plattenförmigen Partikeln in der Größe von einigen Mikrometern waren Nanopartikel zu finden. Auf Kupfer (Kapitel 5.3.2.4) konnte bei höheren Temperaturen keine signifikante Verbesserung erreicht werden. Alle Abscheidungen enthielten noch größere Mengen Kohlenstoff.

Die Abscheidungen aus [Py<sub>1,3</sub>]TFSA (Kapitel 5.3.3) enthielten deutlich weniger Kohlenstoff und mehr Vanadium als die Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSA. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ionische Flüssigkeit [Py<sub>1,3</sub>]TFSA ein größeres elektrochemisches Fenster und somit eine höhere elektrochemische Stabilität für die Abscheidung von Vanadium aufweist. Die XPS-Ergebnisse (Kapitel 5.3.3.4) zeigten eine C-V-Bindung. Es hat sich wahrscheinlich Vanadiumcarbid gebildet. Auch die XRD-Ergebnisse (Kapitel 5.3.3.3) zeigten, dass sich aus diesem System Vanadiumcarbid gebildet haben.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, deutliche Fortschritte zur Titan- und Vanadiumabscheidung zu erzielen. Die abgeschiedenen Schichten aus Ionischen Flüssigkeiten enthalten aber noch zu wenig metallisches Titan oder Vanadium. Es wurden interessanterweise stattdessen Hinweise auf Vanadium-Carbidbildung (Kapitel 5.3.3.3 und 5.3.3.4) gefunden und durch Zugabe des Additivs GaCl<sub>3</sub> wurde eine Titan-Gallium-Legierung erhalten (Kapitel 5.2.1.2).

Die Ergebnisse zur Titan-Gallium-Legierung und zur Vanadiumcarbid-Bildung sind von großem Interesse und für dessen Verständnis sind weitere Arbeiten notwendig. Weitere Untersuchungen am System Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA mit GaCl<sub>3</sub> als Additiv sollen

durchgeführt werden, um die besten Abscheidebedingungen zu finden. Es können auch andere Galliumpräkursoren eingesetzt werden. Mit einer elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) kann die elektrochemische Abscheidung von Titan mit Gallium untersucht werden, um die verschiedenen Reduktionsprozesse der Abscheidung zu analysieren. Um Vanadium abzuscheiden, können neue Präkursoren der TU München untersucht werden. Viele kommerziell erhältliche Vanadiumsalze sind schlecht löslich in Ionischen Flüssigkeiten. Ein neuer Ansatz wäre auch die Festkörperreduktion dieser Vanadiumsalze in Ionischen Flüssigkeiten.



## 7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Wittenauer. *Refractory metals 1990: old challenges, new opportunities*. JOM-The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 42 (1990) 7
- [2] J. Pugh. *Refractory metals: tungsten, tantalum, columbium, and rhenium*. JOM-The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 10 (1958) 335
- [3] P. Lipetzky. *Refractory metals: a primer*. JOM-The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 54 (2002) 47
- [4] F. Cardarelli; P. Taxil; A. Savall. *Tantalum protective thin coating techniques for the chemical process industry: molten salts electrocoating as a new alternative*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 14 (1996) 365
- [5] Y. J. Lee; T. H. Lee; D. Y. Kim; H. H. Nersisyan; M. H. Han; K. S. Kang; K. K. Bae; Y. J. Shin; J. H. Lee. *Microstructural and corrosion characteristics of tantalum coatings prepared by molten salt electrodeposition*. Surface and Coatings Technology. 235 (2013) 819
- [6] U. Stohr; W. Freyland. *Intervalence charge transfer and electronic transport in molten salts containing tantalum and niobium complexes of mixed valency*. Physical Chemistry Chemical Physics. 1 (1999) 4383
- [7] A. P. Abbott; A. Bettley; D. J. Schiffrin. *Titanium electrodeposition from aromatic solvents*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 347 (1993) 153
- [8] S. Zein El Abedin; H. K. Farag; E. M. Moustafa; U. Welz-Biermann; F. Endres. *Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures*. Physical Chemistry Chemical Physics. 7 (2005) 2333
- [9] S. Zein El Abedin; F. Endres. *Challenges in the electrochemical coating of high-strength steel screws by aluminum in an acidic ionic liquid composed of 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride and AlCl<sub>3</sub>*. Journal of Solid State Electrochemistry. 17 (2013) 1127
- [10] F. Endres; S. Zein El Abedin; A. Y. Saad; E. M. Moustafa; N. Borissenko; W. E. Price; G. G. Wallace; D. R. MacFarlane; P. J. Newman; A. Bund. *On the electrodeposition of titanium in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics. 10 (2008) 2189
- [11] C. H. Hamann; W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH. Weinheim. 4. Auflage (2005)
- [12] T. Welton. *Room-temperature ionic liquids*. Chemical Reviews. 99 (1999) 2071
- [13] F. Endres; A. Abbott; D. MacFarlane. *Electrodeposition from ionic liquids*. Wiley-VCH. Weinheim. 2. Auflage (2017)

- 
- [14] M. Freemantle. *Facile synthesis of oligothiophenes*. Chemical & Engineering News. 76 (1998) 32
- [15] A. F. Holleman; N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter. Berlin. 102. Auflage (2007). Kapitel VI, Der Molekülbau
- [16] T. Carstens. *Rastersondengestützte Untersuchung der Polymerisation von Benzol zu Poly(para)phenylen in einer Ionischen Flüssigkeit*. Dissertation. (2010)
- [17] D. R. MacFarlane; J. Sun; J. Golding; P. Meakin; M. Forsyth. *High conductivity molten salts based on the imide ion*. Electrochimica Acta. 45 (2000) 1271
- [18] M. Hayyan; F. S. Mjalli; M. A. Hashim; I. M. AlNashef; T. X. Mei. *Investigating the electrochemical windows of ionic liquids*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 19 (2013) 106
- [19] N. V. Ignat'ev; U. Welz-Biermann; A. Kucheryna; G. Bissky; H. Willner. *New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions*. Journal of Fluorine Chemistry. 126 (2005) 1105
- [20] D. R. MacFarlane; P. Meakin; J. Sun; N. Amini; M. Forsyth. *Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases*. The Journal of Physical Chemistry B. 103 (1999) 4164
- [21] I. Krossing; J. M. Slattery. *Semi-empirical methods to predict the physical properties of ionic liquids: an overview of recent developments*. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 220 (2006) 1343
- [22] J. M. Slattery; C. Daguenet; P. J. Dyson; T. J. S. Schubert; I. Krossing. *How to predict the physical properties of ionic liquids: a volume-based approach*. Angewandte Chemie International Edition. 46 (2007) 5384
- [23] O. Zech; A. Stoppa; R. Buchner; W. Kunz. *The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468) K. B. variation of the anion*. Journal of Chemical & Engineering Data. 55 (2010) 1774
- [24] J. A. Widegren; E. M. Saurer; K. N. Marsh; J. W. Magee. *Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity*. The Journal of Chemical Thermodynamics. 37 (2005) 569
- [25] S. Zhang; X. Lu; Q. Zhou; X. Li; X. Zhang; S. Li. *Ionic Liquids Physicochemical Properties*. Elsevier. Amsterdam. 1. Auflage (2009)
- [26] A. Ravi Shankar; U. Kamachi Mudali. *Refractory metal coatings on titanium to improve corrosion resistance in nitric acid medium*. Surface and Coatings Technology. 235 (2013) 155
-

- 
- [27] T. E. Tietz; J. W. Wilson. *Behavior and Properties of Refractory Metals*. Stanford University Press. (1965)
  - [28] W. Kroll. *The production of ductile titanium papers - scientific - technical session on electronics and electrothermics*. Transactions of The Electrochemical Society. 78 (1940) 35
  - [29] D. J. Fray; G. Z. Chen. *Reduction of titanium and other metal oxides using electrodeoxidation*. Materials Science and Technology. 20 (2004) 295
  - [30] G. Z. Chen; D. J. Fray; T. W. Farthing. *Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride*. Nature. 407 (2000) 361
  - [31] A. F. Holleman; N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter. Berlin. 102. Auflage (2007). Kapitel XXV, Die Titangruppe.
  - [32] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Boca Raton. Florida. 86. Auflage (2005)
  - [33] S. Zein El Abedin; U. Welz-Biermann; F. Endres. *A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy*. Electrochemistry Communications. 7 (2005) 941
  - [34] M. Aziz-Kerrzo; K. G. Conroy; A. M. Fenelon; S. T. Farrell; C. B. Breslin. *Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials*. Biomaterials. 22 (2001) 1531
  - [35] J. Auernheimer; D. Zukowski; C. Dahmen; M. Kantlehner; A. Enderle; S. L. Goodman; H. Kessler. *Titanium implant materials with improved biocompatibility through coating with phosphonate-anchored cyclic RGD peptides*. ChemBioChem. 6 (2005) 2034
  - [36] L. Zardiackas; M. Roach; J. Disegi. *Galvanic corrosion of cobalt-base and titanium-base implant material couples*. Medical Device Materials II: Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference. (2004) 398
  - [37] H. H. Park; I. S. Park; K. S. Kim; W. Y. Jeon; B. K. Park; H. S. Kim; T. S. Bae; M. H. Lee; *Bioactive and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium via anodic oxidation*. Electrochimica Acta. 55 (2010) 6109
  - [38] R. E. Krebs. *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*. Greenwood Press. Westport. 2. Auflage (2006)
  - [39] N. G. Sefstöm. *Über das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht*. Annalen der Physik. 97 (1831) 43
  - [40] A. F. Holleman; N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter. Berlin.
-

- 
102. Auflage (2007). Kapitel XXVI, Die Vanadiumgruppe.
- [41] G. Bauer; V. Güther; H. Hess; A. Otto; O. Roidl; H. Roller; S. Sattelberger; S. Köther - Becker; T. Beyer: *Vanadium and vanadium compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH. Weinheim (2016)  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a27\\_367.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a27_367.pub2) (aufgerufen am 18.06.2019 )
- [42] J. Bard. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley. Hoboken. 2. Auflage (2001)
- [43] W. Bleck. *Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, Band 2: Stahlkunde*. Verlagsgruppe Mainz. Mainz. 1. Auflage (1993)
- [44] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. Wiley. Chichester [u.a.]. 4. Auflage (2004)
- [45] D. A. Long. *The Raman Effect – A Unified Treatment of the theory of Raman Scattering by Molecules*. 1. Auflage (2002)
- [46] J. Böcker. *Chromatographie: Spektroskopie*. Vogel Communications Group. Würzburg. 1. Auflage (1997)
- [47] M. Hesse; H. Meier; B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme. Stuttgart. 1. Auflage (2005)
- [48] P. K. Mitra. *Characterization of Materials*. Phi Learning Private Limited. New Delhi. 1. Auflage (2014)
- [49] G. Binnig; C. F. Quate; C. Gerber. *Atomic force microscope*. Physical Review Letters. 56 (1986) 930
- [50] Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope User's Guide. Part Number N9410-90001, © Agilent Technologies, Inc. (2008)
- [51] N. Borisenko. *The ionic liquid/electrode interface: more complex than one would expect*. Bunsenmagazin. 15 (2013) 21
- [52] M. Castriota; T. Caruso; R. G. Agostino; E. Cazzanelli; W. A. Henderson; S. Passerini. *Raman investigation of the ionic liquid N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and its mixture with LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. The Journal of Physical Chemistry A. 109 (2005) 92
- [53] A. M. Moschovi; S. Ntais; V. Dracopoulos; V. Nikolakis. *Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. Vibrational Spectroscopy. 63 (2012) 350
- [54] A. Martinelli; A. Matic; P. Johansson; P. Jacobsson; L. Börjesson; A. Fernicola; S. Panero; B. Scrosati; H. Ohno. *Conformational evolution of TFSI<sup>-</sup> in protic and aprotic ionic liquids*.
-

- 
- Journal of Raman Spectroscopy. 42 (2011) 522
- [55] K. Fujii; T. Fujimori; T. Takamuku; R. Kanzaki; Y. Umebayashi; S.-I. Ishiguro. *Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations*. The Journal of Physical Chemistry B. 110 (2006) 8179
- [56] Y. Umebayashi; T. Mitsugi; S. Fukuda; T. Fujimori; K. Fujii; R. Kanzaki; M. Takeuchi; S.-I. Ishiguro. *Lithium ion solvation in room-temperature ionic liquids involving bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion studied by raman spectroscopy and DFT calculations*. The Journal of Physical Chemistry B. 111 (2007) 13028
- [57] Y. Umebayashi; S. Mori; K. Fujii; S. Tsuzuki; S. Seki; K. Hayamizu; S.-I. Ishiguro. *Raman spectroscopic studies and ab initio calculations on conformational isomerism of 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide solvated to a lithium ion in ionic liquids: effects of the second solvation sphere of the lithium ion*. The Journal of Physical Chemistry B. 114 (2010) 6513
- [58] J. Pitawala; J.-K. Kim; P. Jacobsson; V. Koch; F. Croce; A. Matic. *Phase behaviour, transport properties, and interactions in Li-salt doped ionic liquids*. Faraday Discussions. 154 (2012) 71
- [59] G. A. Giffin; A. Moretti; S. Jeong; S. Passerini. *Complex nature of ionic coordination in magnesium ionic liquid-based electrolytes: solvates with mobile  $Mg^{2+}$  cations*. The Journal of Physical Chemistry C. 118 (2014) 9966
- [60] G. Pulletikurthi; A. Lahiri; T. Carstens; N. Borisenko; S. Zein El Abedin; F. Endres. *Electrodeposition of silicon from three different ionic liquids: possible influence of the anion on the deposition process*. Journal of Solid State Electrochemistry. 17 (2013) 2823
- [61] N. Shah; I. Mukhopadhyay. *Electrodeposition of Silicon (Si) from ionic liquid at room temperature (for EWT solar cell)*. Materials Today: Proceedings. 4 (2017) 12716
- [62] C. Wagner; A. Naumkin; A. Kraut-Vass; J. Allison; C. Powell; J. Rumble; NIST Standard Reference Database 20. Version 3.4. (2003) <https://srdata.nist.gov/xps/> (aufgerufen am 18.06.2019)
- [63] A. Lahiri; M. S. Ghazvini; G. Pulletikurthi; T. Cui; V. Klemm; D. Rafaja; F. Endres. *Modification of the electrolyte/electrode interface for the template-free electrochemical synthesis of metal nanowires from ionic liquids*. The Journal of Physical Chemistry Letters. 9 (2018) 1272
-

## 8. Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-1 lineare Potentialveränderung

Abb. 4-2 Zyklovoltammetrie von 0,01 mol/L Ferrocen in [EMIm]TFSA auf Gold bei Raumtemperatur, mit einer Scanrate von 50 mV/s

Abb. 4-3 Elektrochemische Zelle

Abb. 4-4 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops <sup>[43]</sup>

Abb. 4-5 Schwingungsmöglichkeiten der Methylengruppe <sup>[46]</sup>

Abb. 4-6 Der Photoemissionsprozess

Abb. 4-7 Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (Bild aus <sup>[50]</sup>, Text aus Deutsch übersetzt)

Abb. 4-8 Doppelschicht von wässriger Lösung (a). Multischichten in einer Ionischen Flüssigkeit (b)

Abb. 4-9 Schematische Darstellung eines AFM in Gegenwart Ionischer Flüssigkeiten (a) und die entsprechende Annäherungskurve in Gegenwart Ionischer Flüssigkeiten bzw. an Luft (b) <sup>[51]</sup>

Abb. 5-1 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L (a), 0,25 mol/L (b) und 0,5 mol/L (c) TiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Gold, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

Abb. 5-2 Kraft-Abstandskurven an der Grenzfläche [Py<sub>1,4</sub>]TFSA / Au(111) bei -1,0 V (a) und an der Grenzfläche TiCl<sub>4</sub> 0,1 mol/L (b), 0,25 mol/L (c) und 0,5 mol/L (d) in [Py<sub>1,4</sub>]TfO / Au(111) bei -1,0 V.

Abb. 5-3 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit und bei drei verschiedenen Konzentrationen von TiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA.

Abb. 5-4 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve) und von 0,1 mol/L (rote Kurve), 0,25 mol/L (blaue Kurve) und 0,5 mol/L (rosafarbene Kurve)

TiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA.

Abb. 5-5 Peakfit-Analyse der normalisierten Raman-Spektren von 0,25 mol/L (a) und 0,5 mol/L (b) TiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA.

Abb. 5-6 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Gold, mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-7 REM-Aufnahmen der gepulsten Abscheidung aus Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Gold. Abscheidungsbedingung: bei -2,0 V und -0,5 V für je 0,5 s über eine Dauer von 1 Stunde bei Raumtemperatur.

Abb. 5-8 Zyklovoltammogramm von 0,1 mol/L Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Kupfer, mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-9 REM-Aufnahmen der gepulsten Abscheidung aus Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Kupfer Abscheidungsbedingung: bei -1,7 V und -1,5 V je 0,5 s über eine Dauer von 4 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-10 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve) und von Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA (rote Kurve)

Abb. 5-11 Raman-Spektren der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve) und von 0,1 mol/L Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA (rote Kurve)

Abb. 5-12 Kraft-Abstandskurven an der Grenzfläche Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Gold (111) bei OCP (-0,3 V) (a), -0,5 V (b), -1,0 V (c) und -1,5 V (d).

Abb. 5-13 REM-Aufnahmen eines AFM-Cantilevers nach einer AFM-Messung an Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Au(111).

Abb. 5-14 REM-Aufnahmen der Titanabscheidung aus Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf einem Silizium-Wafer. Abscheidungsbedingung: bei -2,3 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-15 Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung: 1.) Abscheidung von Silizium auf Gold 2.) Abscheidung von Titan

Abb. 5-16 Zykelvoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Au. Scanrate 10 mV/s

Abb. 5-17 REM-Aufnahmen der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Au. Abscheidungsbedingung: -2,2 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-18 Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung: 1.) Abscheidung von Silizium auf Kupfer 2.) Abscheidung von Titan

Abb. 5-19 Zykelvoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Kupfer. Scanrate 10 mV/s

Abb. 5-20 REM-Aufnahmen der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Kupfer. Abscheidungsbedingung: bei -2,4 V und -0,6 V je 0,5 s über eine Dauer von 4 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-21 Zykelvoltammogramm von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer, mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-22 REM-Aufnahmen der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei -2,7 V und -1,7 V je 0,5 s über eine Dauer von 3 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-23 XPS-Detailspektren des  $\text{Ti}2\text{p}$ -Orbitals vor (a) und nach 10 Min. Sputtern (b).

Abb. 5-24 Zykelvoltammogramme von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer. Scanrate 10 mV/s



Abb. 5-25 REM-Aufnahme der Ti-Abscheidung 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei  $-2,5\text{ V}$  über eine Dauer von 3 Tagen bei  $60^\circ\text{C}$ .

Abb. 5-26 Zyklovoltammogramme von 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer ohne  $\text{GaCl}_3$  (schwarze Kurve) und mit 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  (rote Kurve), mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-27 REM-Aufnahmen der Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei  $-2,1\text{ V}$  über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-28 REM-Aufnahmen der Ti-Ga Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei  $-2,8\text{ V}$  über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-29 Zyklovoltammogramme von  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

Abb. 5-30 REM-Aufnahmen der Ti-Ga Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer, Abscheidungsbedingung: bei  $-1,5\text{V}$  über eine Dauer von 24 Stunden bei  $140^\circ\text{C}$ .

Abb. 5-31 REM-Aufnahmen der vorherigen Probe (Abb. 5-30) nach Glühen bei  $800^\circ\text{C}$  für 16 h.

Abb. 5-32 Diffraktogramme einer TiGa-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer vor (blaue Kurve) und nach dem Glühen (schwarze Kurve).

Abb. 5-33 Zyklovoltammogramm von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit 0,05 mol/L  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

Abb. 5-34 REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer. Abscheidungsbedingung: bei -2,1 V über eine Dauer von 24 Stunden bei 80°C.

Abb. 5-35 REM-Aufnahmen der vorherigen Probe (Abb. 5-34) nach Glühen bei 800°C für 16 h.

Abb. 5-36 Diffraktogramm einer Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer nach dem Glühen der Probe.

Abb. 5-37 Zyklovoltammogramm von  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold, mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-38 REM-Aufnahmen der gepulsten Abscheidung aus  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold. Abscheidungsbedingung: bei -3,1 V und -1,1 V für je 0,5 s über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-39 Zyklovoltammogramm von  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer, mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-40 REM-Aufnahmen einer Abscheidung auf Kupfer aus 0,1 mol/L  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . Abscheidebedingung: bei -2,7 V über eine Dauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Abb. 5-41 Kraft-Abstandskurven an der Grenzfläche  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold(111) bei verschiedenen Potentialen bei Raumtemperatur bzw. 40°C.

Abb. 5-42 Zyklovoltammogramm von  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s

Abb. 5-43 REM-Aufnahmen einer potentiostatischen Abscheidung auf Gold aus 0,1 mol/L  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . Abscheidungsbedingung: bei -2,3 V über eine Dauer von 2 Stunden bei 100°C.

Abb. 5-44 Zyklovoltammogramm von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

Abb. 5-45 REM-Aufnahmen der V-Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,4}]TFSA$  auf Kupfer. Abscheidungsbedingung: bei -2,3 V über eine Dauer von 6 Stunden bei 100°C.

Abb. 5-46 Zyklovoltammogramm von  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer bei unterschiedlichen Temperaturen, mit einer Scanrate von 10 mV/s.

Abb. 5-47 REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer. Abscheidungsbedingung: bei -2,15 V über eine Dauer von 24 Stunden bei 80°C.

Abb. 5-48 XPS-Detailspektren des V2p-Orbitals vor (a) und nach dem Sputtern (b)

Abb. 5-49 XPS-Detailspektren des C1s-Orbitals vor (a) und nach dem Sputtern (b)

Abb. 11-1 XPS-Übersichtsspektrum der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $Ti(C_5H_5)_2(TfO)_2$  in  $[Py_{1,4}]TfO$  auf Kupfer vor dem Sputtern

Abb. 11-2 XPS-Übersichtsspektrum der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $Ti(C_5H_5)_2(TfO)_2$  in  $[Py_{1,4}]TfO$  auf Kupfer nach 10 Min. Sputtern

Abb. 11-3 XPS-Übersichtsspektrum der Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer vor dem Sputtern

Abb. 11-4 XPS-Übersichtsspektrum der Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer nach 40 Min. Sputtern

## 9. Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1 Häufig verwendete Kationen und Anionen Ionischer Flüssigkeiten.

Tab. 3-2 Elektrochemische Fenster von einigen ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten.

Tab. 3-3 Leitfähigkeiten von Ionischen Flüssigkeiten

Tab. 3-4 Farbspektrum ausgewählter Vanadiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln

Tab. 4-1 Die Struktur von verwendete Ionische Flüssigkeit

Tab. 4-2 Informationen zu den verwendeten Metallsalzen

Tab. 5-1 Raman-Verschiebungen der reinen Ionischen Flüssigkeit und bei drei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .<sup>[52,53]</sup>

Tab. 5-2 EDX-Ergebnisse der gepulsten Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer.

Tab. 5-3 EDX-Ergebnisse der gepulsten Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer

Tab. 5-4 Raman-Verschiebungen der reinen Ionischen Flüssigkeit und bei drei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{TiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .<sup>[52,53]</sup>

Tab. 5-5 EDX-Ergebnisse der Abscheidung auf dem AFM-Cantilevers nach einer AFM-Messung von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf  $\text{Au}(111)$ .

Tab. 5-6 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf einem Silizium-Wafer.

Tab. 5-7 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Au

Tab. 5-8 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf elektrochemisch abgeschiedenem Si auf Kupfer.

Tab. 5-9 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer.

Tab. 5-10 Prozentuale Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen des Titans vor und nach dem Sputtern der Probe.

Tab. 5-11 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer.

Tab. 5-12 EDX-Ergebnisse der Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Tab. 5-13 EDX-Ergebnisse der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Tab. 5-14 EDX-Ergebnisse der Ti-Ga-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Tab. 5-15 EDX-Ergebnisse der Abscheidung aus  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $\text{GaCl}_3$  auf Kupfer.

Tab. 5-16 EDX-Ergebnisse der gepulsten Abscheidung aus  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Gold

Tab. 5-17 EDX-Ergebnisse der Abscheidung auf Kupfer aus 0,1 mol/L  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .

Tab. 5-18 EDX-Ergebnisse der potentiostatischen Abscheidung auf Gold aus 0,1 mol/L  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .

Tab. 5-19 EDX-Ergebnisse der V-Abscheidung aus  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Kupfer

Tab. 5-20 EDX-Ergebnisse Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer

## 10. Abkürzungsverzeichnis

$a$	Aktivität
AE	Arbeitselektrode
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
[BMIm] <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium
cps	<i>counts per second</i>
CV	<i>cyclic voltammetry</i> , Zykelvoltammetrie
$d$	Abstand zwischen parallelen Gitterebenen
DCA	Dicyanamid
$E$	Elektrodenpotential
$E^0$	Standardelektrodenpotential
$E_{bind}$	Bindungsenergie
$E_{kin}$	kinetische Energie
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse
[EMIm] <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EW	<i>electrochemical window</i> , elektrochemisches Fenster
$\eta$ (eta)	Viskosität
$F$	Faraday-Konstante
FAP <sup>-</sup>	Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

## 10. Abkürzungsverzeichnis

---

FE-SEM	<i>field emission scanning electron microscope</i> , Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	<i>glassy carbon</i> , glasartiger Kohlenstoff
GE	Gegenelektrode
$h$	Planck-Konstante
[HMIm] <sup>+</sup>	1-Hexyl-3-methylimidazolium
IR	Infrarotspektroskopie
$\Lambda$ (Lambda)	molare Leitfähigkeit
$\lambda$ (lambda)	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$n$	Anzahl der übertragenen Elektronen (auch Äquivalentzahl)
OCP	<i>open circuit potential</i>
ppm	<i>parts per million</i>
[Py <sub>1,3</sub> ] <sup>+</sup>	1-Propyl-1-methylpyrrolidinium
[Py <sub>1,4</sub> ] <sup>+</sup>	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
$\Phi$ (phi)	Austrittsarbeit
QRE	Quasireferenzelektrode
$R$	universelle oder molare Gaskonstante
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen

---



## 10. Abkürzungsverzeichnis

---

SPM	<i>scanning probe microscopy</i> , Rastersondenmikroskopie
$T$	absolute Temperatur
TfO <sup>-</sup>	Trifluormethansulfonat
TFSA <sup>-</sup>	Bis(trifluormethylsulfonyl)amid
$\theta$ (theta)	Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie
X-ray	Röntgenstrahlung
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

## 11. Anhang

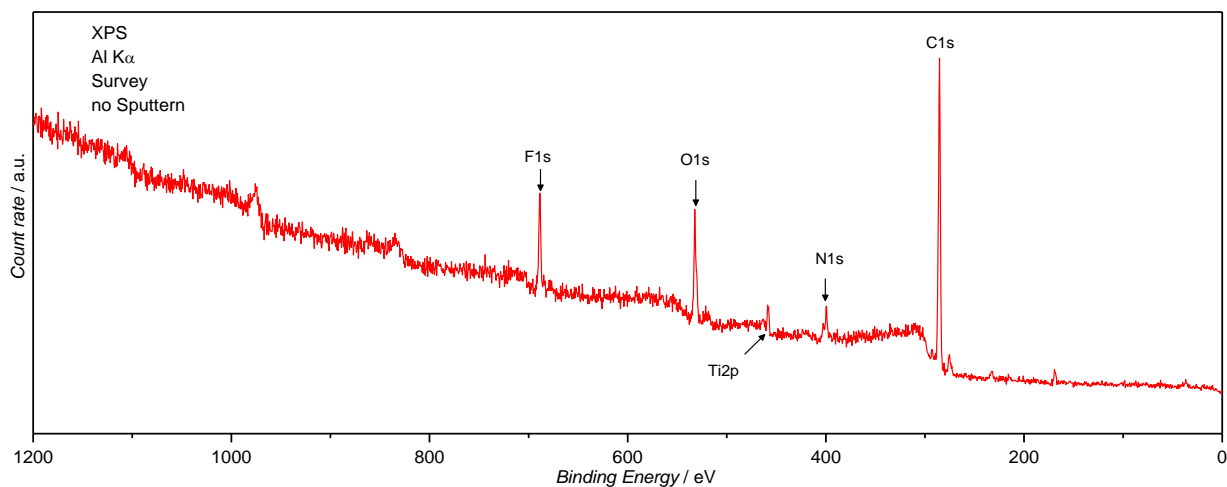


Abb. 11-1 XPS-Übersichtsspektrum der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer vor dem Sputtern

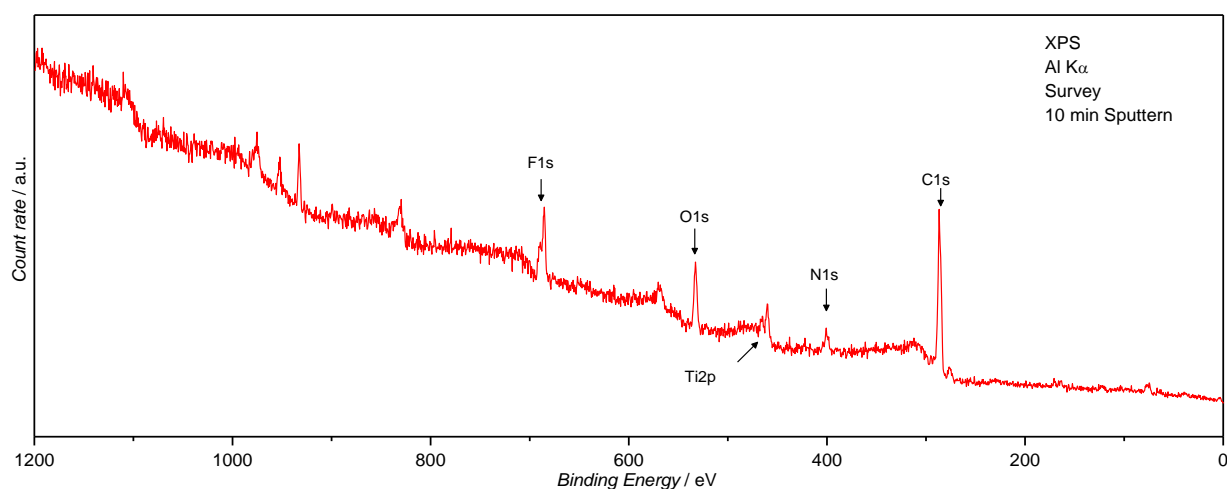


Abb. 11-2 XPS-Übersichtsspektrum der Ti-Abscheidung aus 0,1 mol/L  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Kupfer nach 10 Min. Sputtern

## 11. Anhang

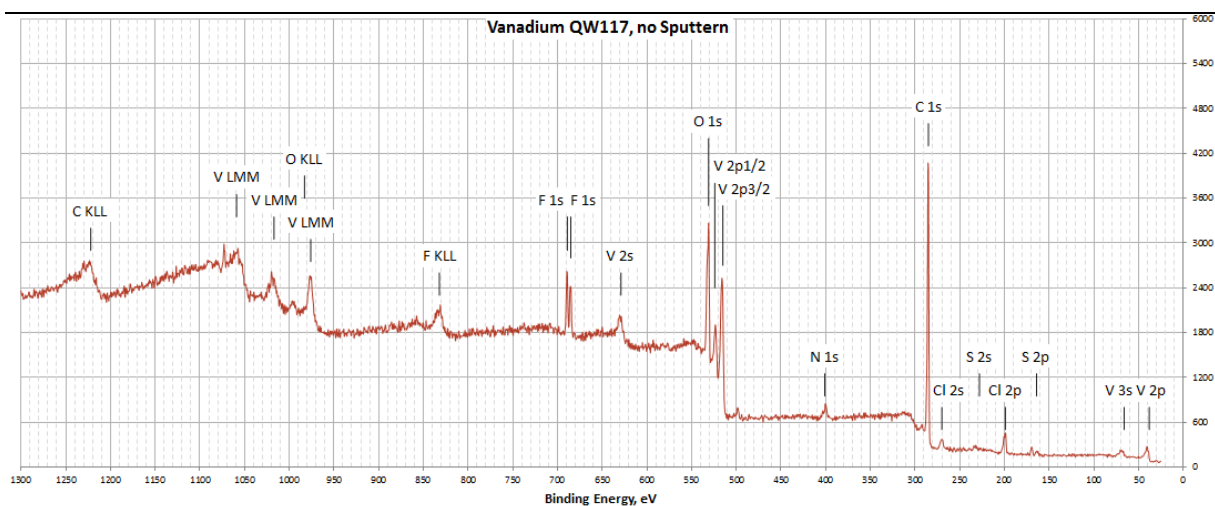


Abb. 11-3 XPS-Übersichtsspektrum der Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer, vor dem Sputtern

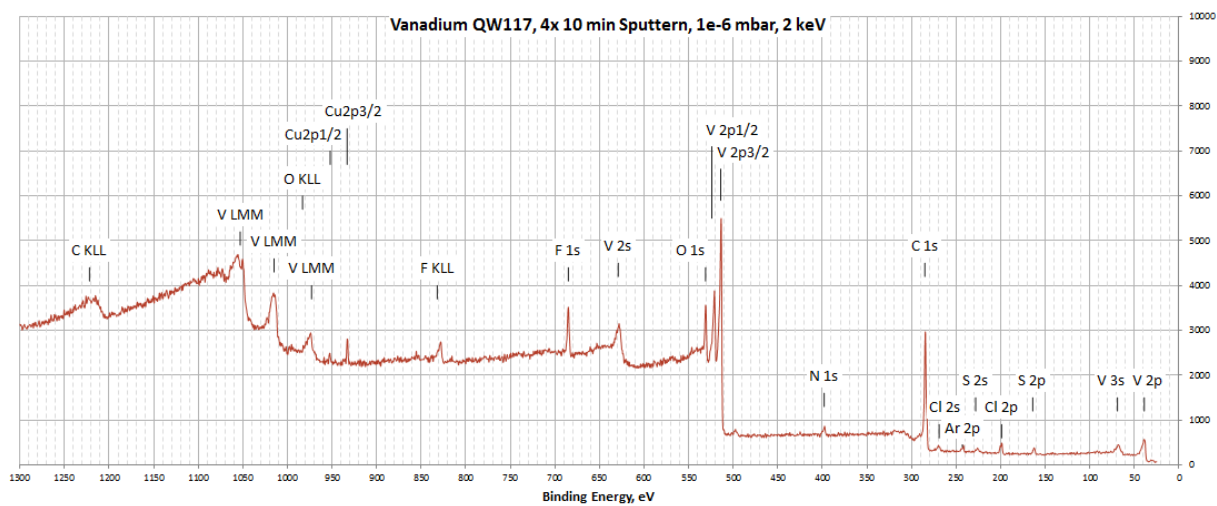


Abb. 11-4 XPS-Übersichtsspektrum der Abscheidung aus  $V(C_5H_5)_2Cl_2$  in  $[Py_{1,3}]TFSA$  auf Kupfer, nach 40 Min. Sputtern